

# **IDENTIFIZIERUNG DER ZEMENTART IN ZEMENTSTEINEN UND DIE ÜBERTRAGBARKEIT AUF MÖRTEL UND BETONE**

**DISSERTATION**

zur Erlangung des akademischen Grades

**Doktor-Ingenieur**

(Dr.-Ing.)

an der

**Fakultät Bauingenieurwesen**

der

**Bauhaus-Universität Weimar**

vorgelegt von

**Frank Splittgerber**

geboren am 23. Februar 1969 in Jena

**April 2012**

## VORWORT

*Der wesentliche Teil dieser Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Professur „Aufbereitung von Baustoffen und Wiederverwertung“ der Bauhaus-Universität Weimar im Rahmen eines durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft geförderten Projektes.*

*Obwohl diese Arbeit das Ergebnis einer eigenständigen wissenschaftlichen Leistung darstellt, wäre sie ohne die Hilfe anderer nicht möglich gewesen.*

*Mein erster Dank gilt meiner Mentorin Frau Prof. Anette Müller, welche mir ihr Vertrauen schenkte, indem sie mich als Mitarbeiter an ihrer Professur einstellte und meine Forschungsarbeiten zum Thema „Zementidentifizierung“, beginnend mit einer Studienarbeit im Jahr 1993, über meine Diplomarbeit im Jahr 1995 bis zum Zeitpunkt der Einreichung dieser Arbeit stets konstruktiv-kritisch, aber gleichzeitig auch ermutigend und unendlich geduldig begleitete und mich stets „auf Kurs“ hielt.*

*Ebenfalls Dank gebührt den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern sowie den studentischen Hilfskräften der Professuren „Aufbereitung von Baustoffen und Wiederverwertung“, „Baustoffe“ und „Bauchemie“, welche mich unterstützt haben. Besonders hervorzuheben sind dabei Herr Dr. Freyburg und Herr Dr. Kriegel, durch welche ich meine Kenntnisse auf dem anspruchsvollen Gebiet der Röntgendiffraktometrie erweitern konnte, so dass ich in der Lage war, die Vielzahl der durchgeführten Analysen, welche die experimentelle Basis dieser Forschungsarbeit bilden, auszuwerten. Weiterhin gilt mein besonderer Dank den Mitarbeitern vom Röntgenlabor der Professur Baustoffe, welche die „Flut“ meiner Proben stets schnell und gewissenhaft analysierten.*

*Ebenfalls zu großem Dank verpflichtet bin ich der Geschäftsleitung der E.S.C.H. GmbH sowie den Mitarbeitern, welche es mir durch ihre vielseitige Unterstützung ermöglichten, diese Arbeit während meiner Tätigkeit in dieser Firma zu beenden.*

*Ein ganz besonderer Dank gilt meinem Freund Alexander Schnell, welcher sich kurzfristig bereit erklärt hat, diese Dissertation zu lekturieren und mich mit seinen treffenden Anmerkungen in die Lage versetzt hat, das eine oder andere etwas verständlicher auszudrücken.*

*Nicht zuletzt danke ich meiner Familie und besonders meinen Töchtern Rosa und Ella für ihre Geduld und ihr Verständnis, das sie mir in der Zeit, in der mich diese Dissertation in Anspruch nahm, entgegenbrachten.*

Weimar, April 2012

Frank Splittgerber

# Inhaltsverzeichnis

## VERWENDETE ABKÜRZUNGEN

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>METHODEN DER FESTBETONANALYSE UND DER ZEMENTIDENTIFIZIERUNG – STAND DER FORSCHUNG .....</b>	<b>2</b>
2.1	Festbetonanalyse nach DIN 52170 .....	2
2.2	ASTM-Verfahren .....	3
2.3	British Standard 1881 .....	3
2.3.1	Bestimmung der quantitativen Betonzusammensetzung .....	3
2.3.2	Bestimmung der Zementart .....	6
2.4	Evaluierung des Zementgehaltes mittels Bestimmung des SO <sub>3</sub> -Gehaltes nach Werthmann .....	6
2.5	Essigsäure-Verfahren nach Dorner .....	7
2.5.1	Nachträgliche Bestimmung der Zugabewassermenge .....	7
2.5.2	Selektive Lösung des Zementsteins .....	8
2.5.3	Schlussfolgerungen .....	9
2.6	Unterscheidung zwischen Portlandzementen und Tonerdezementen .....	9
2.7	Schnelltest zur Identifizierung von Hüttensand .....	9
2.8	Identifizierung der Herkunft von Portlandzementen anhand von Spurenelementen .....	10
2.8.1	Wesen der Methode .....	10
2.8.2	Voruntersuchungen an Zementen .....	10
2.8.3	Untersuchungen an Betonproben .....	11
2.8.4	Weiterführende Untersuchungen .....	12
2.9	Zusammenfassung .....	12
<b>3</b>	<b>PROBLEMSTELLUNG UND ZIEL DER ARBEIT .....</b>	<b>14</b>
<b>4</b>	<b>LÖSUNGSANSATZ UND LÖSUNGSWEG .....</b>	<b>17</b>
4.1	Lösungsansatz .....	17
4.2	Lösungsweg .....	18
<b>5</b>	<b>EINGESETZTE BEHANDLUNGS- UND UNTERSUCHUNGSMETHODEN UND VERWENDETE MATERIALIEN .....</b>	<b>20</b>
5.1	Eingesetzte Behandlungsmethoden .....	20
5.1.1	Temperaturbehandlung .....	20
5.1.2	Selektive Lösung der Calciumsilicate in Salicylsäure .....	20

<b>5.2</b>	<b>Eingesetzte Analysemethoden .....</b>	<b>20</b>
5.2.1	Bestimmung des Schmelzverhaltes der Kinkerphasen .....	20
5.2.2	Bestimmung des Glühverlustes .....	20
5.2.3	Bestimmung des in Salzsäure unlöslichen Rücktsandes .....	21
5.2.4	Bestimmung der chemischen Zusammensetzung .....	21
5.2.5	Bestimmung des Gehaltes an ungebundenem Calciumoxid und des Gehaltes an Portlandit .....	21
5.2.6	Bestimmung des Mineralphasenbestandes .....	22
5.2.7	Bestimmung der Korngrößenverteilung .....	23
<b>5.3</b>	<b>Verwendete Materialien .....</b>	<b>23</b>
5.3.1	Pasten aus Kinkerphasen, Kinkerphasengemischen und Hüttensand .....	23
5.3.2	Zementsteine .....	23
5.3.3	Normmörtel .....	25
5.3.4	Laborbetone .....	25
5.3.5	Altbeton .....	25
<b>6</b>	<b>ANREICHERUNG DER ZEMENTSTEINMATRIX .....</b>	<b>27</b>
6.1	Ziel der Anreicherung .....	27
6.2	Theoretische Aspekte der Anreicherung .....	28
6.3	Durchgeführte Arbeiten .....	34
6.3.1	Versuchsprogramm .....	34
6.3.2	Verwendete Materialien .....	34
6.3.3	Eingesetzte Zerkleinerungsverfahren .....	35
6.3.4	Eingesetzte Trennungverfahren .....	37
6.4	Beurteilung der Zerkleinerung und des Anreicherungsfolges .....	37
6.5	Ergebnisse der Anreicherungsversuche .....	38
6.5.1	Einfluss der Zerkleinerung .....	38
6.5.2	Einfluss der Trennung .....	42
6.5.3	Alternative Trennmethoden .....	43
6.6	Schlussfolgerungen .....	45
<b>7</b>	<b>PHASENUMWANDLUNGEN BEI DER THERMISCHEN BEHANDLUNG VON ZEMENTSTEINEN .....</b>	<b>47</b>
7.1	Theoretische Aspekte des Verhaltens von Zementstein bei einer Temperaturbehandlung .....	47
7.1.1	Ausgangssituation .....	47
7.1.2	Portlandzementklinker .....	47
7.1.3	Abbinderegler .....	50
7.1.4	Zumahlstoffe .....	50
7.1.5	Bisherige Erkenntnisse zum Verhalten von Zementstein bei Temperaturbehandlung .....	53

7.1.6	Hypothesen für das Verhalten von Zementsteinen bei einer Temperaturbehandlung .....	54
7.2	<b>Durchgeführte Arbeiten</b> .....	58
7.3	<b>Ergebnisse der Untersuchungen auf Abstraktionsebene 1 – Klinkerphasen und Zumahlstoffe</b> .....	59
7.3.1	Schmelzverhalten der Klinkerphasen .....	59
7.3.2	Glühverluste der hydratisierten Klinkerphasen und Klinkerphasengemische .....	59
7.3.3	Chemisch bestimmte Portlanditgehalte der hydratisierten Proben .....	60
7.3.4	Chemisch bestimmte Freikalkgehalte der getemperten Proben .....	60
7.3.5	Röntgenografische Phasenanalysen .....	61
7.3.6	Zusammenfassung der Ergebnisse der Untersuchungen an den hydratisierten Klinkerphasen und Klinkerphasengemischen und sich daraus ergebende Ansätze für eine Identifizierung der Zementart .....	68
7.4	<b>Ergebnisse der Untersuchungen auf Abstraktionsebene 2 – Zementsteine</b> .....	68
7.4.1	Glühverluste der Zementsteine .....	69
7.4.2	Chemisch bestimmte Portlanditgehalte der Zementsteine .....	72
7.4.3	Chemisch bestimmte Freikalkgehalte der getemperten Zementsteine .....	74
7.4.4	Röntgenografische Phasenanalysen .....	80
7.4.5	XRD-Intensitäten .....	83
7.4.6	Diskussion der Ergebnisse .....	88
7.5	<b>Schlussfolgerungen zu den Reaktionsabläufen bei der Temperaturbehandlung</b> .....	90
7.6	<b>Anwendung der Phasenbildungsvorgänge auf die Differenzierung der Zementarten nach EN 197</b> .....	96
8	<b>EINFLUSS DER GESTEINSKÖRnungen AUF DIE PHASENBILDUNG BEI DER THERMISCHEN BEHANDLUNG</b> .....	99
8.1	Vorüberlegungen zur Vergleichbarkeit der Untersuchungen .....	99
8.2	<b>Durchgeführte Arbeiten</b> .....	99
8.3	<b>Ergebnisse der Untersuchungen auf Abstraktionsebene 3 – Normmörtel</b> .....	100
8.3.1	Anreicherungsresultat .....	100
8.3.2	Abschätzung der Phasenbildung aus der chemischen Analyse .....	100
8.3.3	Glühverluste der angereicherten Zementsteine .....	101
8.3.4	Chemisch bestimmte Portlanditgehalte der angereicherten Zementsteine .....	102
8.3.5	Chemisch bestimmte Freikalkgehalte der getemperten Proben .....	102
8.3.6	XRD-Intensitäten .....	105
8.3.7	Zusammenfassung der Ergebnisse der Untersuchungen an den Normmörtelproben und sich daraus ergebende Identifizierungsmöglichkeiten .....	109

<b>8.4</b>	<b>Überprüfung der Anwendbarkeit der Identifizierungskriterien auf Mörtel und Betone mit verschiedenen Gesteinskörnungen .....</b>	<b>111</b>
8.4.1	Gesteinskörnungen aus Kies .....	111
8.4.2	Gesteinskörnungen aus Diabas .....	113
8.4.3	Gesteinskörnungen aus Kalkstein .....	114
8.4.4	Zusammenfassung der Anwendbarkeit der Identifizierungskriterien auf Mörtel und Betone mit verschiedenen Gesteinskörnungen .....	117
8.4.5	Weiterführende Untersuchungen .....	119
<b>9</b>	<b>SCHLUSSFOLGERUNGEN FÜR EINE IDENTIFIZIERUNGSMETHODE .....</b>	<b>120</b>
9.1	Ausgangssituation - Möglichkeiten und Grenzen der Methode .....	120
9.2	Arbeitsschritte zur Identifizierung und Ansatzpunkte für Optimierungen .....	121
9.2.1	Probennahme .....	121
9.2.2	Sammlung von Informationen über die Probe und deren Herstellung .....	122
9.2.3	Probenvorbereitung .....	122
9.2.4	Anreicherung der Zemensteinmatrix .....	122
9.2.5	Thermische Behandlung .....	122
9.2.6	Bestimmung von Identifizierungsmerkmalen .....	123
9.2.7	Auswertung der Identifizierungskriterien und Zuordnung der Zementart .....	123
<b>10</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG .....</b>	<b>125</b>
<b>11</b>	<b>LITERATUR .....</b>	<b>130</b>

## **VERZEICHNIS DER ABBILDUNGEN**

## **VERZEICHNIS DER TABELLEN**

## **ANHANG**

## **ERKLÄRUNG**

## **LEBENS LAUF**

## VERWENDETE ABKÜRZUNGEN

---

AA	Atomare Adsorptionsspektrometrie
AKR	Alkali-Kieselsäure-Reaktion
ASTM	American Society for Testing and Materials
BS	British Standard
C-S-H	Calciumsilicathydrat
EDTA	Ethylendiamintetraacetat, Ethylendiamintetraessigsäure
EMA	Elektronenstrahlmikroanalyse
FE	Flammenemissionsspektrometrie
GV	Glühverlust
HS-Zement	Zement mit hoher Sulfatresistenz
ICP-AE	Induktionsgekoppelte Plasmaemissionsspektrometrie
ICP-MS	Induktionsgekoppelte Plasmamassenspektrometrie
Ma.-%	Masseprozent
NA-Zement	Zement mit niedrigem Alkaligehalt
NW-Zement	Zement mit niedriger Hydratationswärmeentwicklung
OPC	Ordinary Portland Cement
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RILEM	Reunion Internationale des Laboratoires d'Essais et de Recherches sur les Matériaux et les Constructions
Vol.-%	Volumenprozent
w/z-Wert	Wasser-Zement-Wert
XRD	X-Ray-Diffraction, Röntgendiffraktometrie

### ***Zementnomenklatur***

C	CaO
S	SiO <sub>2</sub>
A	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
F	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
$\bar{S}$	SO <sub>3</sub>
$\bar{C}$	CO <sub>2</sub>
M	MgO
H	H <sub>2</sub> O

# 1 EINLEITUNG

---

Das Material, aus dem ein Bauwerk geschaffen wird, stellt zweifellos eine Haupteinflusskomponente auf dessen Gebrauchseigenschaften dar. Mit diesen Gebrauchseigenschaften sind dabei nicht nur die Merkmale gemeint, die eine bestimmte Nutzung des Bauwerkes erlauben, sondern auch jene Eigenschaften, die die Dauer der Nutzbarkeit bestimmen, sowie die – in den meisten Fällen notwendigen – Maßnahmen zur Instandhaltung. Seitdem der Mensch Bauwerke erschafft, hat genau diese Vielfalt an möglichen Eigenschaften dazu geführt, dass eine große Anzahl an Baustoffen entdeckt bzw. entwickelt wurde. Dabei sind bestimmte Gebrauchseigenschaften in den meisten Fällen mit verschiedenen Baustoffen zu realisieren, aber es steht ebenso außer Zweifel, dass alle Materialien hinsichtlich ihrer Verwendbarkeit auch ihre Grenzen besitzen. Eine Überschreitung dieser Grenzen führt in der Regel zu einem Versagen des Bauwerkes. Dieses Versagen ist in den meisten Fällen nicht spontan, sondern äußert sich in zunehmenden Problemen und Risiken bei der Nutzung bis hin zur völligen Unbrauchbarkeit. Im Vergleich zu den Anfängen des Bauens kann es in der heutigen Zeit, wo Bauwerke immer komplexer, größer und somit teurer werden, nicht mehr akzeptiert werden, dass ein Bauwerk vor dem Ablauf seiner geplanten Nutzungsdauer seine nutzbaren Eigenschaften teilweise oder ganz verliert.

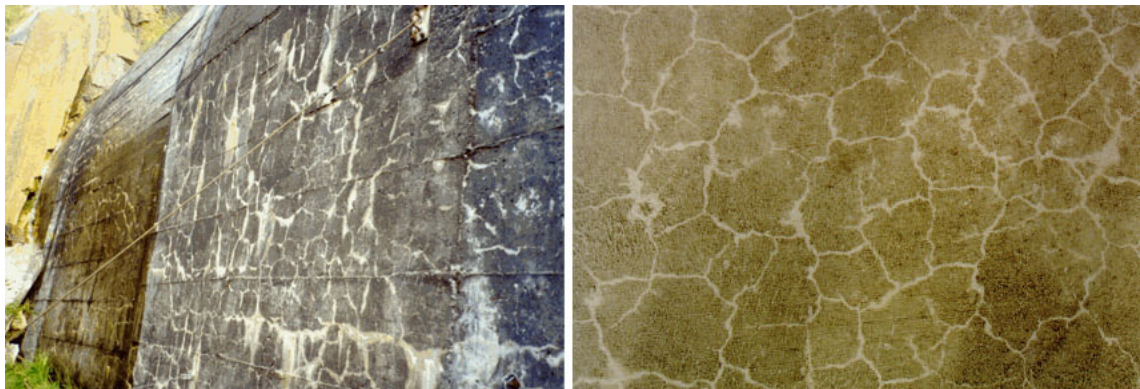


Abbildung 1: Typische Betonschäden: Stützmauer mit Alkali-Kieselsäure-Reaktion (links) und Betonwand mit sekundärer Ettringitbildung (rechts)

Aus diesem Grund werden die Forschungen auf dem Baustoffsektor immer weiter vorangetrieben. Ziel ist es dabei in erster Linie, durch eine immer bessere Kenntnis der Baustoffe deren falschen Einsatz zu verhindern. Trotz des in dieser Hinsicht in den letzten Jahrzehnten großen Wissenszuwachses ist der Einsatz von ungeeigneten Materialien als Schadensursache auch gegenwärtig noch relativ häufig anzutreffen. In einem Bericht der British Cement Association [BRIT97] beispielsweise, wurde nach Umwelteinflüssen mit 38,5 % und einer niedrigen Betonqualität mit 15,8 %, eine falsche Materialauswahl mit 13 % der untersuchten Schadensfälle als dritthäufigste Schadensursache ermittelt. Dem Rechnung tragend, ist es ein weiteres Ziel der Forschungen, in Schadensfällen den Einsatz ungeeigneter Materialien nachzuweisen.

Die vorliegende Arbeit, in welcher die Grundlagen für eine Methode zur Identifizierung der Zementart in Betonen und Mörteln erarbeitet wurden, soll einen Beitrag dazu leisten, dieses Ziel zu erreichen.



## **2    METHODEN DER FESTBETONANALYSE UND DER ZEMENTIDENTIFIZIERUNG – STAND DER FORSCHUNG**

---

Analysen von Mörteln und Betonen, die mit dem Zweck der Ursachenermittlung von Bauschäden durchgeführt werden, müssen sowohl Aussagen zur qualitativen als auch zur quantitativen Zusammensetzung des betreffenden Betons oder Mörtels ermöglichen. Unter dem Begriff „Zusammensetzung“ wird dabei üblicherweise der Zement- und Gesteinskörnungsgehalt sowie das Wasser-Bindemittel-Verhältnis verstanden. So kann mittels der Festbetonanalyse nach DIN 52170 [DIN52170] der Gesteinskörnungsgehalt in einem Mörtel oder Beton bestimmt werden. Davon abweichende Methoden werden in der Literatur beschrieben. Das Spektrum reicht dabei vom einfachen „Schnelltest zur Identifizierung von Hüttensand“ bis hin zu sehr aufwendigen Festbetonanalysen mittels chemischer und mikroskopischer Verfahren. Letztere erlauben zusätzlich die nachträgliche Bestimmung des Wasser-Bindemittel-Verhältnisses.

Das Verfahren nach ASTM [ASTM1084] ermöglicht eine Bestimmung des Zementgehaltes in einem erhärteten Beton, wenn der  $\text{SiO}_2$ - und der  $\text{CaO}$ -Gehalt des verwendeten Zementes bekannt sind. Werthmann [WERT97] versucht, den Zementgehalt von Betonen über deren  $\text{SO}_3$ -Gehalt zu evaluieren. Ein weiteres Verfahren wird von Dorner [DORN97] beschrieben. Dabei werden nicht carbonatisierte Bestandteile von Zementstein und hydratisierter Flugasche in Essigsäure gelöst. Carbonatische Bestandteile, also auch Kalksteingesteinskörnungen, bleiben zurück.

Die genannten Methoden dienen vorwiegend dem Ziel, die quantitative Zusammensetzung des Betons oder Mörtels zu bestimmen, also Zement- und Gesteinskörnungsgehalt, Wasser-Bindemittel-Wert usw. Eine Bestimmung der Zementart ist in keiner dieser Vorschriften zur Festbetonanalyse vorgesehen.

Methoden zur Unterscheidung von Zementarten in Festbetonen oder Mörteln, die auf mineralogischen Unterschieden oder spezifischen Besonderheiten der jeweiligen Zementart beruhen, sind in der Literatur kaum zu finden. So wird in der britischen Norm [BS1881] neben einem Verfahren zur Bestimmung der quantitativen Betonzusammensetzung auch eine Methode beschrieben, mit der Portlandzemente hinsichtlich ihrer Sulfatresistenz unterschieden werden können. Diese Methode beruht in erster Linie auf chemischen Analysen und phasenanalytischen Untersuchungen mittels Mikroskopie. Von Blanco et al. [BLAN92] wird ein Verfahren vorgestellt, welches es erlaubt, Portlandzemente von Tonerdezementen zu differenzieren. Im Handbuch für Baustoffprüfungen [IKEN94] wird ein Schnelltest beschrieben, mit dem das Vorhandensein von Hüttensand im Ausgangszement nachgewiesen werden kann.

Einen weiteren interessanten Ansatz bietet die von Goguel und St. John [GOGU93] beschriebene Methode, bei der die Herkunft von Zementen anhand von Spurenelementen ermittelt werden soll. Eine Fortsetzung zu diesem Thema bilden die Untersuchungen von Tamás [TAMA96a, TAMA96b, TAMA98, TAMA02, TAMA03], in welchen ein sehr großer Datenpool mit den Eigenschaften einer Vielzahl europäischer Zemente angelegt und in der Folge mit speziellen Verfahren (Fuzzy Clustering, Soft Computing) ausgewertet wurde.

### **2.1    Festbetonanalyse nach DIN 52170**

Die deutsche Norm [DIN52150] beschäftigt sich mit der Bestimmung der Zusammensetzung von erhärtetem Beton. Dabei werden u. a. der Zementgehalt, der Wasser-Zement-Wert und der Gesteinskörnungsgehalt bestimmt.

Für den praxisnahen Fall, dass die Ausgangsgesteinskörnung nicht zur Verfügung steht, wird die Probe, in welcher das Vorliegen carbonatisierter Bestandteile ausgeschlossen werden muss, auf ein Größtkorn von 2 mm zerkleinert und bei 105 °C bis zur Massekonstanz getrocknet. Anschließend

wird sie auf eine Korngröße kleiner 125 µm aufgemahlen. Die Analyse umfasst die Bestimmung des CO<sub>2</sub>-Gehaltes nach der europäischen Norm [EN196] und gegebenenfalls des MgO-Gehaltes, des Glühbeständigen sowie des in Salzsäure unlösliche Rückstandes.

Eine Bestimmung der Zementart ist in der DIN *nicht* vorgesehen.

## 2.2 ASTM-Verfahren

Nachdem der SiO<sub>2</sub>-Gehalt und gegebenenfalls der CaO-Gehalt des zu untersuchenden Festbetons auf nasschemischem Wege bestimmt wurden, berechnet sich bei bekanntem SiO<sub>2</sub>- und CaO-Gehalt des Ausgangszementes der massebezogene Zementgehalt  $z'$  im Beton wie folgt:

$$z' = \frac{\text{SiO}_{2,\text{Beton}}}{\text{SiO}_{2,\text{Zement}}} \cdot 100 \quad [\text{Ma. - \%}] \quad (1)$$

$$z' = \frac{\text{CaO}_{\text{Beton}}}{\text{CaO}_{\text{Zement}}} \cdot 100 \quad [\text{Ma. - \%}] \quad (2)$$

Dabei sollte nach ASTM [ASTM1084] die Bestimmung über den SiO<sub>2</sub>-Gehalt immer durchgeführt werden. Die Bestimmung über den CaO-Gehalt sollte zusätzlich dann zur Anwendung kommen, wenn die Gesteinskörnungen *keine* signifikanten Mengen an calcitischen Bestandteilen enthalten.

Wenn der SiO<sub>2</sub>- bzw. der CaO-Gehalt des Ausgangszementes nicht bekannt sind, wird vorgeschlagen, Erfahrungswerte von 21,5 Ma.-% SiO<sub>2</sub> und 63,5 Ma.-% CaO für die Berechnungen zu verwenden. Wie Dörner [DORN97] nachgewiesen hat, können diese Berechnungen jedoch zu erheblichen Fehlern führen.

## 2.3 British Standard 1881

In der britischen Norm [BS1881] sind neben einem Verfahren zur Ermittlung der quantitativen Betonzusammensetzung auch Methoden zur Ermittlung der Zementart, der Art der Gesteinskörnung und anderer Bestandteile des Festbetons, wie zum Beispiel Chloride, Sulfate und Alkalien beschrieben.

### 2.3.1 Bestimmung der quantitativen Betonzusammensetzung

Bei der Bestimmung der Zugabewassermenge  $w'$  wird zwischen dem chemisch gebundenen Wasser  $w'_{\text{chem}}$  und dem verdampfbaren Wasser  $w'_v$  unterschieden. Dabei entspricht  $w'_{\text{chem}}$  dem in den Hydratationsprodukten enthaltenen Kristallwasser und  $w'_v$  dem Wasser, welches von den Gel- und Kapillarporen des Betons aufgenommen werden kann. Zur Bestimmung von  $w'_v$  wird eine bei 105 °C getrocknete Betonscheibe mit der Masse  $m$  im Vakuum mit Tetrachlorkohlenstoff (CCl<sub>4</sub>) behandelt. Anhand der aufgenommenen Menge  $m_{\text{CCl}_4}$  berechnet sich  $w'_v$  wie folgt:

$$w'_v = \frac{m_{\text{CCl}_4}}{m \cdot \rho_{\text{CCl}_4}} \cdot 100 \quad [\text{Ma. - \%}] \quad (3)$$

mit:

$m_{\text{CCl}_4}$  verbrauchte Masse an Tetrachlorkohlenstoff in g

$m$  Trockenmasse der Betonscheibe in g

$\rho_{\text{CCl}_4}$  Dichte des Tetrachlorkohlenstoff in  $\text{g/cm}^3$

Nach dem Austreiben des  $\text{CCl}_4$  durch eine Trocknung bei 105 °C wird die Betonscheibe gebrochen, auf eine Korngröße kleiner 150  $\mu\text{m}$  aufgemahlen und homogenisiert. Zur Bestimmung von  $w'_{\text{chem}}$  wird dann ein repräsentativer Anteil der Probe 30 min bei 1000 °C geglüht. Dabei wird das freigesetzte Wasser an Magnesiumperchlorat resorbiert. Der Wassergehalt  $w'_{\text{chem}}$  ergibt sich dann mit:

$$w'_{\text{chem}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{m} \cdot 100 \quad [\text{Ma. - \%}] \quad (4)$$

mit:

$m_{\text{H}_2\text{O}}$  resorbierte Wassermasse in g

$m$  Masse der Einwaage vor dem Glühen in g

Nach Bestimmung der Trockenrohddichte  $\rho_{\text{tr}}$  des Betons lassen sich die massebezogenen Wasseranteile  $w'_v$  und  $w'_{\text{chem}}$  in volumenbezogene Wassergehalte umrechnen und ergeben die volumenbezogene Zugabewassermenge  $w$ .

$$w = \rho_{\text{tr}} \cdot \left( \frac{w'_v + w'_{\text{chem}}}{100} \right) \quad [\text{kg / m}^3] \quad (5)$$

mit:

$\rho_{\text{tr}}$  Trockenrohddichte des Betons in  $\text{kg/m}^3$

$w_{\text{chem}}$  chemisch gebundenes Wasser in Ma.-%

$w'_v$  verdampfbares Wasser in Ma.-%

Für die Bestimmung des massebezogenen Zementgehaltes  $z'$  und des massebezogenen Gesteinskörnungsgehaltes  $g'$  gelten folgende Bestimmungsgleichungen:

$$z' + g' + w' = 100 \quad [\text{Ma. - \%}] \quad (6)$$

$$\text{CaO}_z \cdot z' + \text{CaO}_g \cdot g' = \text{CaO}_b \cdot 100 \quad [\text{Ma. - \%}] \quad (7)$$

$$\text{GV}_z \cdot z' + \text{GV}_g \cdot g' + 100 \cdot w' = \text{GV}_b \cdot 100 \quad [\text{Ma. - \%}] \quad (8)$$

mit:

$z'$	Zementgehalt in Ma.-%
$g'$	Gesteinskörnungsgehalt in Ma.-%
$w'$	Wassergehalt in Ma.-%
$CaO_z$	CaO-Gehalt des Zementes in kg/kg
$CaO_g$	CaO-Gehalt der Gesteinskörnung in kg/kg
$CaO_b$	CaO-Gehalt des Betons in kg/kg
$GV_z$	Glühverlust Zement in kg/kg
$GV_g$	Glühverlust Gesteinskörnung in kg/kg
$GV_b$	Glühverlust Beton in kg/kg

Nach Auflösung des Gleichungssystems nach  $z'$  und Multiplikation mit der Trockenrohddichte des Betons ergibt sich der volumenbezogene Zementgehalt  $z$  mit

$$z = \rho_{tr} \cdot \frac{(100 - GV_g) \cdot CaO_b - (100 - GV_b) \cdot CaO_g}{(100 - GV_g) \cdot CaO_z - (100 - GV_z) \cdot CaO_g} \quad [kg / m^3] \quad (9)$$

Für salzsäureunlösliche Gesteinskörnungen können  $CaO_g = 0$  und  $GV_g = 0$  gesetzt werden. Somit vereinfacht sich die Berechnung des Zementgehalts auf

$$z = \rho_{tr} \cdot \frac{100 \cdot CaO_b}{(100 - GV_g) \cdot CaO_z} \quad [kg / m^3] \quad (10)$$

Der volumenbezogene Gesteinskörnungsgehalt  $g'$  kann nach der Gleichung

$$g = \rho_{tr} - z - w \quad [kg / m^3] \quad (11)$$

berechnet werden.

Wenn die chemische Zusammensetzung der Gesteinskörnungen nicht bekannt ist, wird für den Fall von vollständig in Salzsäure löslichen Kalksteingesteinskörnungen im British Standard 1881 ein Näherungsverfahren beschrieben. Für alle anderen Fälle der Zusammensetzung der Gesteinskörnungen (teilweise löslich) ist kein Verfahren zur Bestimmung der Betonzusammensetzung dokumentiert.

Wie schon bei der ASTM-Methode müssen hier die  $SiO_2$ - bzw. CaO-Gehalte des Ausgangszementes und der Gesteinskörnungen bekannt sein. Ist dies nicht der Fall, ist eine genaue Bestimmung der Anteile der Betonkomponenten nicht möglich.

### 2.3.2 Bestimmung der Zementart

Von größerem Interesse für diese Arbeit ist die im British Standard angegebene Methode zur Bestimmung der Zementart. Dafür werden die Proben mittels einer Druckfestigkeitsprüfmaschine zerkleinert. Dabei sollte eine Zerstörung der Gesteinskörnungspartikel so gering wie möglich gehalten werden. Es ist wichtig, dass Materialverlust beim Brechen weitgehend vermieden wird und dass die Probe nicht unnötig lange der Atmosphäre ausgesetzt wird, um eine weitere Carbonatisierung auszuschließen.

Danach wird mittels Auflichtmikroskopie an mindestens 10 nicht hydratisierten Resten von Zementkörnern größer als 40 µm oder mindestens 20 Körnern größer als 20 µm der Aluminat- und Aluminatferritgehalt ermittelt. Dabei weisen normale Portlandzemente in der Regel ein Verhältnis Aluminatferrit/Aluminat von kleiner als 2:1 auf. Für sulfatresistente Portlandzemente ist dieses Verhältnis meistens größer als 5:1, was aber wiederum nicht für solche sulfatresistenten Portlandzemente gilt, die einen hohen SiO<sub>2</sub>-Gehalt aufweisen. Diese zeigen ein geringes Ferrit-Aluminat-Verhältnis. Insgesamt können bis zu 20 % der nicht hydratisierten Körner eine scheinbar anormale Phasenzusammensetzung aufweisen, weshalb es wichtig ist, eine große Anzahl von Körnern zu untersuchen.

Häufig sei es laut British Standard mit dieser Untersuchungsmethode auch möglich zu klären, ob entweder Hochofenschlacke oder Flugasche im betreffenden Beton enthalten sind. Jedoch erfordert diese Identifikationen manchmal zusätzliche Untersuchungen von Dünnschliffen mittels Durchlichtmikroskopie.

Es wird empfohlen, die mikroskopischen Untersuchungen von einem Mineralogen mit Erfahrungen auf dem Gebiet der Zement- und Betonmaterialien durchführen zu lassen. In alten Betonen, welche ständig feucht gehalten wurden, wie zum Beispiel in Fundamenten, kann es unter Umständen unmöglich sein, ausreichend viele nicht hydratisierte Zementkörner zu finden.

## 2.4 Evaluierung des Zementgehaltes mittels Bestimmung des SO<sub>3</sub>-Gehaltes nach Werthmann

Hierzu werden die durch eine repräsentative Probenahme gewonnenen Proben mittels Laborbackenbrecher und Schwingmühle auf Analysefeinheit zerkleinert. Nach dem Salzsäureaufschluss wird an den entsprechenden Aufschlusslösungen – unter Zugabe eines Maskierungsmittels zur Verhinderung der Mitfällung fremder Substanzen – der Sulfatanteil im Beton mit einer Bariumchloridlösung über das Fällungsprodukt Bariumsulfat gravimetrisch bestimmt. Wichtig ist hierbei, dass die Sulfatbestimmung an Zement, Gesteinskörnung und Beton mit dem gleichen Aufschlussverfahren durchgeführt wird.

Der volumenbezogene Zementgehalt  $z$  im Beton berechnet sich laut Werthmann [WERT97] nach der Gleichung

$$z = \frac{(\text{SO}_3 + \rho_{\text{tr}}) - (\text{SO}_{3,\text{g}} + \rho_{\text{tr}}) + (\text{SO}_{3,\text{g}} + w)}{\text{SO}_{3,\text{z}} - \text{SO}_{3,\text{g}}} [\text{kg} / \text{m}^3] \quad (12)$$

mit:

$\text{SO}_3$      SO<sub>3</sub>-Gehalt im Beton in kg/m<sup>3</sup>

$\text{SO}_{3,\text{z}}$      SO<sub>3</sub>-Gehalt im Zement in kg/m<sup>3</sup>

$\text{SO}_{3,\text{g}}$      SO<sub>3</sub>-Gehalt in der Gesteinskörnung in kg/m<sup>3</sup>

$\rho_{tr}$	Trockenrohichte des Betons in $\text{kg/m}^3$
$w$	Gesamtwasser im Beton in $\text{kg/m}^3$

Die Abschätzung des Zementgehaltes mit Hilfe der Bestimmung des  $\text{SO}_3$ -Gehaltes im Beton ist laut Werthmann praktikabel, wenn der  $\text{SO}_3$ -Gehalt des Zementes bekannt ist. Das bedeutet, dass entweder die Zementart bekannt sein oder eine Probe des Ausgangszementes vorliegen muss. Der Vorteil dieser Methode besteht laut Werthmann darin, dass die gravimetrische Sulfatbestimmung ein sehr genaues Verfahren ist.

## 2.5 Essigsäure-Verfahren nach Dorner

Dorner [DORN97] geht von der Erfahrung aus, dass in den meisten praktischen Fällen die für die nachträgliche Bestimmung der Zusammensetzung von erhärtetem Beton erforderlichen Ausgangsstoffe nicht zur Verfügung stehen. Des Weiteren zeigt die Praxis, dass die Annahmen, die beim Fehlen der Ausgangsstoffe getroffen werden müssen, zu großen Ungenauigkeiten bei der Ermittlung der Zusammensetzung führen, und dass die damit verbundenen Untersuchungen in der Regel sehr aufwendig sind. Deshalb verfolgt er das Ziel, für den ungünstigsten Fall, dem Fehlen aller Ausgangsstoffe, ein quantitatives Verfahren zur Bestimmung der Betonzusammensetzung zu entwickeln. Das Verfahren gliedert sich in zwei Teile:

- (1) Bestimmung der Zugabewassermenge
- (2) Abtrennung des basischen Zementsteins vom Beton mittels Löseverfahren

### 2.5.1 Nachträgliche Bestimmung der Zugabewassermenge

Eine Betonprobe (Größtkorn 16 mm) mit einem Volumen von ca. 1 Liter wird zunächst 3 Tage bei 105 °C getrocknet und anschließend 24 Stunden bei 500 °C geglüht. Hierbei wird das chemisch gebundene Wasser aus dem Portlandit ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) praktisch vollständig, aus den Silicathydratphasen (C-S-H) nur unvollständig (ca. 90 Ma.-%) freigesetzt. Die Temperatur von 500 °C stellt einen Kompromiss dar. Eine weitere Temperaturerhöhung, etwa auf 600 °C, würde zwar zu einer vollständigen Dehydratisierung der C-S-H-Phasen führen, jedoch ist laut Schneider [SCHN77] oberhalb von 500 °C bereits ein Massenverlust carbonatischer Gesteinskörnungen möglich.

Der nach dem Glühen verbleibende Porenraum entspricht annähernd dem Volumen des Zugabewassers. Dieses kann gravimetrisch ermittelt werden, indem der abgekühlte Probekörper mit Wasser überschichtet und 6 Stunden unter Wasserstrahlvakuum gesetzt wird. Der massebezogene Wassergehalt  $w'$  errechnet sich dann wie folgt:

$$w' = \frac{m_{500,wg} - m_{500}}{m_{500}} \cdot 100 \quad [\text{Ma. - \%}] \quad (13)$$

mit:

$m_{500,wg}$  Masse des bei 500 °C geglühten, dann abgekühlten und wassergesättigten Betons in g

$m_{500}$  Masse des bei 500 °C geglühten Betons in g

Der volumenbezogene Wassergehalt  $w$  des Betons ergibt sich dann zu:

$$w = w' \cdot \rho_{500} \cdot 10 \quad [\text{kg} / \text{m}^3] \quad (14)$$

mit:

$\rho_{500}$  Dichte des Betons nach dem Glühen bei 500 °C in  $\text{kg}/\text{dm}^3$

Diese Art der Wassergehaltsbestimmung führt laut Dorner nur dann zu ausreichend genauen Ergebnissen, wenn:

- Eine praktisch vollständige Verdichtung des Betons vorliegt, d. h. der Anteil der Verdichtungs-poren kleiner 2 Vol.-% ist.
- Dichte Gesteinskörnungen verwendet wurden, d. h. die Korneigenporosität kleiner 1 Vol.-% ist.
- Durch die Abspaltung des chemisch gebundenen Wassers zwar eine Porositätszunahme des Betons erfolgt, jedoch keine Rissbildung mit Rissbreiten über 0,1 mm eintritt.

### 2.5.2 Selektive Lösung des Zementsteins

Für die selektive Lösung des Zementsteins durch ein organisches Lösungsmittel müssen folgende Bedingungen erfüllt sein:

- Der zu prüfende Probekörper darf nicht carbonatisiert sein.
- Die eingesetzte Verbindung muss eine ausreichende Reaktivität gegenüber den Hydrationsprodukten des Zementes aufweisen.
- Die eingesetzte Verbindung darf keine, bzw. nur eine praktisch vernachlässigbare Reaktion mit carbonatischen Gesteinskörnungen wie Kalkstein oder Dolomit eingehen.

Essigsäure bietet sich als Lösungsmittel an, weil sie – selbst in hochkonzentrierter Form – carbonatische Gesteinskörnungen nicht angreift. Der massebezogene Zementgehalt  $z'$  ergibt sich zu:

$$z' = \frac{m_{500} - m_{R,500}}{m_{500}} \cdot 100 \quad [\text{Ma.} - \%] \quad (15)$$

mit:

$m_{500}$  Masse der bei 500 °C geprüften Betonprobe in g

$m_{R,500}$  Masse des in Essigsäure unlöslichen Rückstandes der bei 500 °C geprüften Probe in g

Der volumenbezogene Zementgehalt  $z$  des Betons ergibt sich analog zu Gleichung 14:

$$z = z' \cdot \rho_{500} \cdot 10 \quad [\text{kg} / \text{m}^3] \quad (16)$$

mit:

$\rho_{500}$  Dichte des Betons nach dem Glühen bei 500 °C  
in kg/dm<sup>3</sup>

### 2.5.3 Schlussfolgerungen

Der mit dieser Methode, allerdings bei einer Glühtemperatur von 450 °C, ermittelte durchschnittliche Wassergehalt (Mittelwert aus 2 Bestimmungen) lag zwischen 95,2 und 101 Ma.-% des tatsächlich zugegebenen Wassers. Im allgemeinen wurden systematisch zu geringe Wassergehalte ermittelt. Wassergehalte größer 100 Ma.-% wurden bei Probekörpern beobachtet, welche Risse mit Rissweite deutlich über 0,1 mm aufwiesen. Die Zahl der Risse lassen sich jedoch begrenzen, wenn der Probekörper vor dem Glühen sehr langsam in mehreren Temperaturstufen aufgeheizt und getrocknet wird.

Bei der Zementgehaltsbestimmung lag der Mittelwert von je 8 Teilproben zwischen 97,3 und 100,4 Ma.-% des dosierten Zementgehaltes. Vergleicht man diese Werte mit der in der DIN 52170 angegebenen Unsicherheit von 10 Ma.-% bei der Zementgehaltsbestimmung, liefert das Essigsäureverfahren die wesentlich genaueren Ergebnisse.

Bei der Einwirkung von überschüssiger Essigsäure auf flugaschehaltigen Beton mit Kalksteingesteinskörnungen blieben in der Essigsäure die Gesteinskörnung sowie ein komplex zusammengesetztes Gemisch aus Acetatverbindungen und Kieselgel zurück. Nach der Abtrennung der Essigsäure mit Aceton werden die Salze durch Wasser, das Kieselgel durch Natriumcarbonat in Lösung gebracht. An Partikeln unterschiedlicher Gestalt wurden mit der Elektronenstrahlmikroanalyse (EMA) die Elementzusammensetzungen untersucht. Durch Rasterelektronenmikroskopie (REM) und EMA konnten neben Gesteinskörnungspartikeln unhydratisierte Flugaschepartikel nachgewiesen werden.

## 2.6 Unterscheidung zwischen Portlandzementen und Tonerdezementen

Bei dieser in Spanien [BLAN92] entwickelten Methode wird eine Unterscheidung zwischen Portlandzementen und Tonerdezementen vorgenommen. Dabei wird der Umstand ausgenutzt, dass sich die chemischen Zusammensetzungen von Portlandzementen und Tonerdezementen grundlegend unterscheiden. Dies äußert sich besonders im Silicatmodul. Dieser liegt bei Tonerdezementen zwischen 0,2 und 0,5, bei Portlandzementen jedoch zwischen 1,7 und 4,0.

Die beste Methode, um herauszufinden, ob in einem Beton ein Portlandzement oder ein Tonerdezement als Bindemittel vorliegt, ist laut Blanco et al. die Röntgendiffraktometrie. Während bei hydratisierten Portlandzementen Portlandit, Monosulfat, Ettringit und Calciumcarbonat nachgewiesen werden konnten, traten bei den Tonerdezementen hexagonale Calciumaluminathydrate, Gibbsit, Bayerit, Nordstrandit, Calciumcarbonat, Gehlenithydrat sowie hydratisiertes Calciummonocarboaluminat auf.

## 2.7 Schnelltest zur Identifizierung von Hüttensand

In diesem Test [IKEN94] wird ein unbekannter Beton oder Mörtel mit Schwefelsäure behandelt. Anhand der Verfärbung eines Bleiacetatstreifens kann dann überprüft werden, ob der verwendete Zement Hüttensand enthält.



## 2.8 Identifizierung der Herkunft von Portlandzementen anhand von Spurenelementen

### 2.8.1 Wesen der Methode

Goguel und St. John [GOGU93] haben Portlandzemente aus 6 neuseeländischen Zementwerken sowie einem Zement von den Fidschi-Inseln auf ihre Konzentration von Neben- und Spurenelementen hin untersucht und dabei herausgefunden, dass die Rohstoffe für die Zementherstellung hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung für das jeweilige Zementwerk charakteristisch sind und somit anhand der Spurenelemente eine Bestimmung des Herkunftszementwerkes des jeweiligen Zementes möglich ist. Dabei ist laut den Autoren folgendes zu beachten:

- Verlässliche Aussagen können nur über beim Brennprozess nicht flüchtige Elemente erhalten werden, da andernfalls die Verluste beim Brennen keine direkten Schlüsse auf die Ausgangsstoffe mehr zulassen. Damit sind Elemente wie Arsen, Wismut, Cadmium, Caesium, Germanium, Antimon, Selen und Thallium als Identifizierungskriterium ausgeschlossen.
- Die Höhe der tatsächlich im Zementstein vorliegenden Konzentration darf nicht zu nahe an der Nachweisgrenze für das betreffende Element liegen, wie es für Metalle, wie zum Beispiel Hafnium, Tantal und Rhenium der Fall ist.
- Die Elemente dürfen in der hochalkalischen Porenlösung des Betons nicht mobil sein, wie es z. B. auf Chrom, Molybdän, Wolfram und Uran zutrifft, da diese Elemente Anionen bilden, die unter streng alkalischen Bedingungen löslich sind. Das verhindert eine selektive Lösung dieser Zementbestandteile, da die betreffenden Elemente während der Hydratation auch aus den Gesteinskörnungen extrahiert werden können.

Im Ergebnis dieser Betrachtungen kamen Goguel und St. John zu dem Schluss, dass eine vergleichende Betrachtung der Konzentrationen an Strontium, Barium und Mangan die besten Aussichten auf eine Identifizierung der Herkunft des Zementes bieten.

### 2.8.2 Voruntersuchungen an Zementen

Um die in Frage kommenden Elemente hinsichtlich ihrer Eignung zur Identifizierung von Portlandzementen zu überprüfen, wurden zunächst Voruntersuchungen an den verwendeten Zementen durchgeführt.

Die Zemente wurden mit einem Gemisch aus Fluorwasserstoffsäure (HF) und Perchlorsäure ( $\text{HClO}_4$ ) und danach in Salpetersäure ( $\text{HNO}_3$ ) und Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA)-Lösung aufgeschlossen. Nachfolgend wurden die Neben- und Spurenelemente mittels der folgenden Methoden direkt an der Lösung bestimmt:

- Atomare Adsorptionsspektrometrie (AA)
- Flammenemissionsspektrometrie (FE)
- Induktionsgekoppelte Plasmaemissionsspektrometrie (ICP-AE)
- Induktionsgekoppelte Plasmamassenspektrometrie (ICP-MS)

Am besten ließen sich die Zemente durch die auf den Calciumgehalt bezogenen Konzentrationen von Strontium (Sr), Barium (Ba) und Mangan (Mn) differenzieren.

In weiterführenden Untersuchungen haben Graham, Goguel und St. John [GRAH00] festgestellt, dass die Identifizierungsmöglichkeiten durch die Bestimmung von Strontium-Isotopen verbessert werden können. Diese Isotope repräsentieren das geologische Alter des als Ausgangsmaterial bei der Zementherstellung verwendeten Kalksteins. Auf Grund der relativ hohen Strontium-Gehalte des im mittleren Tertiär entstandenen Kalksteins ergab sich eine gute Pufferwirkung gegenüber eventuellen Inhomogenitäten der Ausgangsstoffe. Dabei erwies es sich als günstig, die  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisse in Abhängigkeit von den Ca/Sr-Verhältnissen zu betrachten, die sich vorteilhafterweise für ein und desselben Zementwerk über eine längere Zeit als relativ konstant erwiesen.

Weniger günstige Identifizierungsmöglichkeiten als o. g. Elemente boten die ebenfalls bestimmten Konzentrationen der Lanthanide, wobei aber bei einigen Zementen signifikante Unterschiede in den Cer (Ce)- und Europium (Eu)-Gehalten auftraten.

### 2.8.3 Untersuchungen an Betonproben

Die Betonproben wurden mit einem Stahlhammer in einer schweren Kunststofftasche gebrochen. Danach wurde die Fraktion 0,5/1 mm abgesiebt. Diese Kornklasse diente als Untersuchungsobjekt, da sie laut Verfasser reich an Zementstein ist. Zur Extraktion wurde wie bei den Zementen  $\text{HNO}_3$  und EDTA-Lösung verwendet. Um den Einfluss der Gesteinskörnungen auf die Gehalte an Neben- und Spurenelementen zu ermitteln, wurden die Lösungsversuche auch an den in Neuseeland am häufigsten verwendeten Gesteinskörnungen durchgeführt. Die Analysen der Betone erbrachten folgende Ergebnisse:

- Eine Extraktion der Betone mit 1 M  $\text{HNO}_3$  und die anschließende Bestimmung der Ca-, Sr- und Mn-Gehalte war ausreichend, um die Portlandzemente Neuseelands zu identifizieren. Wenn Zweifel existieren, kann eine genauere Bestimmung des Ca/Sr-Verhältnisses durch eine Extraktion des Betons mit 0,2 M EDTA-Lösung vorgenommen werden.
- Es zeigte sich, dass der Beitrag der Gesteinskörnungen grundsätzlich berücksichtigt werden muss. Für neuseeländische Gesteinskörnungstypen, welche in mehr als 90 % der Betone Neuseelands vorliegen, hatten diese Beiträge jedoch keinen nennenswerten Einfluss.
- Die Auflösung der Betone mit  $\text{HNO}_3$  führt zu einer signifikanten Extraktion von Lanthaniden aus vier der meistverwendeten Gesteinskörnungstypen in Neuseeland, was stellt die potentielle Anwendbarkeit der Lanthanide für die Zementidentifikation in Frage stellt.

Bisher wurde die Methode nur an Portlandzementen erprobt. Voraussetzung für eine Identifizierung von Zementen anhand der Neben- und/oder Spurenelemente ist, dass die Zementwerke verschiedene Rohstoffquellen besitzen. Des Weiteren müssen die zur Zementherstellung verwendeten Rohstoffe bekannt sein, was besonders bei dem in Europa immer unübersichtlicher werdenden Markt ein Problem ist. Außerdem ist zu berücksichtigen, dass der zunehmende Einsatz von Sekundärbrennstoffen die Aussagekraft dieser Methode einschränkt.

Bei Gesteinskörnungen aus Kalkstein sind die Extraktionsmethoden mit  $\text{HNO}_3$  nicht anwendbar. Jedoch empfehlen die Verfasser folgende Agenzien:

- Basische EDTA-Lösung in Gegenwart von Hochofenschlacke
- Natriumgluconat-Lösung zur Extraktion der Zemente aus Betonen mit Kalksteingesteinskörnungen [KASA90]

Mit diesen alternativen Extraktionsmethoden ist die Untersuchungsmethode prinzipiell auch für Betone aus anderen Zementen oder Gesteinskörnungen anwendbar.

#### 2.8.4 Weiterführende Untersuchungen

Tamas et al. [TAMA02] schlagen, aufbauend auf den Untersuchungen von Goguel und St. John, ebenfalls eine Identifizierung der Herkunft von Zementen anhand der Gehalte an Mg, Sr, Ba, Mn, Ti und Zr vor. In [TAMA03] wurde versucht, die Daten, welche aus der Analyse der Gehalte o. g. Elemente resultierten, mittels Fuzzy-Clustering-Methoden sowie einer Self-Organizing Map (SOM) zu quantifizieren und zu visualisieren. Cluster-Analysen teilen Daten, in Abhängigkeit von Ähnlichkeiten, in Gruppen ein. Voraussetzung für eine Identifizierung der Herkunft von Zementen mit dieser Methode ist das Vorliegen einer Datenbank mit Vergleichsdaten von bekannten Zementen. Aus diesem Grund wurde 1996 unter Schirmherrschaft des RILEM das Technische Komitee 180/QIC (Qualitative Identification of Clinkers and Cements) gegründet, dessen Datenbank bereits Daten von mehr als 200 Zementen aus 9 Ländern enthält.

### 2.9 Zusammenfassung

Die vorgestellten Methoden beschäftigen sich im Wesentlichen mit der Bestimmung der Betonzusammensetzung in Bezug auf Wasser-, Zement- und Gesteinskörnungsgehalt. Eine umfassende Identifizierung der verwendeten Zementart ist mit den beschriebenen Methoden aber nicht möglich. Zum einen ist der Erfolg der Methoden an Bedingungen geknüpft, die in der Praxis kaum eingehalten werden können. Zum anderen beinhaltet keines der o. g. Verfahren eine quantitative oder zumindest halbquantitative Bestimmung der Phasen des Ausgangszementes. In vielen Fällen ist es aber gerade diese Phasenzusammensetzung, welche die Eigenschaften eines Zementes bzw. des daraus hergestellten Betons oder Mörtels nachhaltig bestimmt. Beispielsweise sagt ein qualitativer Nachweis von Hüttensand in einem Zement nur sehr wenig über seine Gebrauchseigenschaften aus. Mit einem Gehalt von 6 Ma.-% Hüttensand verhält sich dieser praktisch wie ein Portlandzement, während z. B. 85 Ma.-% Hüttensand im Zement ein völlig anderes Eigenschaftsprofil bewirken.

Ein weiterer Kritikpunkt ist die relative Unzuverlässigkeit der genannten Methoden. Das zeigen auch die Untersuchungen von Stephan und Hårdtl [STEP03], in welchen u. a. die Leistungsfähigkeit der Methoden nach DIN 52170, Teil 2-4 sowie die Methode zur nachträglichen Bestimmung des Wassergehaltes nach DORNER unter praxisnahen Bedingungen überprüft wurden. Dabei kamen die Autoren zu dem Ergebnis, dass lediglich letztere den Anforderungen der Praxis genügen. Sie gaben die Empfehlung, dass, wenn keine gesicherten Informationen über die Betonbestandteile vorliegen, der quantitativen Analyse eine qualitative Abschätzung vorausgehen sollte, insbesondere eine Bestimmung der Zementart und der Art der Gesteinskörnung. Entsprechende Methoden dafür werden jedoch in der Literatur bisher nicht beschrieben.

Den Kern der in dieser Arbeit vorgestellten Methode zur Identifizierung der Zementart bildet die Temperaturbehandlung von Zementsteinen, durch die ein charakteristischer, für die Identifizierung geeigneter Phasenbestand erzeugt werden muss. Anregungen für diese neue Identifizierungsmethode ergaben sich aus den umfangreichen Untersuchungen von Schneider [SCHN73, SCHN77a, SCHN77b, SCHN80, SCHN82, SCHN83a, SCHN83b] über strukturelle Veränderungen in Zementsteinen und Mörteln bei thermischer Beanspruchung. Dabei wurde oberhalb einer Temperatur von 700 °C eine Zersetzung der C-S-H-Phasen mit anschließender Bildung von Belit beobachtet. Das Ziel dieser Untersuchungen war allerdings nicht die Zementidentifizierung, sondern die Erforschung des Brandverhaltens von Betonen. Deshalb wurden ausschließlich Temperaturbereiche bis 1000 °C betrachtet, bei denen eine Phasenrückbildung nur teilweise erfolgen kann.

Einen weiteren, interessanten Ansatz bietet die in Abschnitt 1.8 beschriebene Methode, bei der Zemente hinsichtlich ihrer Herkunft anhand von Spurenelementen identifiziert werden sollen. Allerdings wurde diese Methode bisher nur an Portlandzementen untersucht. Des Weiteren müssen die zur Zementherstellung verwendeten Rohstoffe bekannt sein, was besonders bei dem immer unübersichtlicher werdenden Markt mit einem zunehmenden Anteil an Kompositzementen ein Problem darstellt. Außerdem muss berücksichtigt werden, dass der zunehmende Einsatz von Sekundärbrennstoffen die Aussagekraft der Methode einschränkt.

### 3 PROBLEMSTELLUNG UND ZIEL DER ARBEIT

---

Gegenwärtig werden auf der Welt jährlich etwa 3,3 Mrd. Tonnen Zement produziert, in Deutschland ca. 31 Mio. Tonnen [USGEO11]. Allein die im Jahr 2010 in Deutschland hergestellte Menge von 42 Mio m<sup>3</sup> Transportbeton [TRAN11] verdeutlicht, dass Beton gegenwärtig der wichtigste Baustoff ist.

Bei der Herstellung von Betonen und Mörteln übernimmt der Zement die entscheidende Aufgabe, die zunächst als Schüttgut vorliegenden Gesteinskörnungen zu verbinden und zu verfestigen. Auch was die Dauerhaftigkeit betrifft, ist der Zement eine der entscheidenden Komponenten. Es gibt eine Reihe von Betonschäden, die durch den Einsatz von ungeeigneten Zementen hervorgerufen werden können. In der Folge werden die wichtigsten Lehrmeinungen über diese Betonschäden wiedergegeben, welche in [STAR95] zusammengefasst sind:

#### ***Schäden durch Sulfattreiben***

Unter Sulfattreiben versteht man die Reaktion von freien Sulfationen ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) mit Bestandteilen des Zementsteins unter Bildung der komplexen, kristallwasserreichen Verbindung Ettringit ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ). Der Sulfatangriff kann sowohl von innen, zum Beispiel durch einen zu hohen Gipsgehalt des Zementes, als auch von aussen durch sulfathaltige Wässer oder Böden oder durch  $\text{SO}_2$  der Luft erfolgen.

Während der innere Sulfatangriff in der Regel aus einer fehlerhaften Herstellung, Verarbeitung oder Sanierung des Betons resultiert und somit vermieden werden kann, lässt sich ein äußerer Sulfatangriff in einigen Fällen nicht unterbinden. In diesen Fällen ist es notwendig, den Beton so zu verändern, dass der Sulfatangriff zu keiner Schädigung führt. Eine Möglichkeit besteht dabei in der Verwendung eines sogenannten sulfatresistenten Zementes (HS-Zementes). Dieser enthält kein bzw. sehr wenig  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und somit auch sehr wenig  $\text{C}_3\text{A}$ , wodurch den angreifenden Sulfationen kein Reaktionspartner zur Verfügung steht. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, den  $\text{C}_3\text{A}$ -Gehalt des Zementes durch die Verwendung von Puzzolanen wie z. B. Flugasche oder Mikrosilica zu reduzieren. Positiver Nebeneffekt dieser Methode ist in den meisten Fällen ein dichteres Zementsteingefüge, was den äußeren Sulfatangriff zusätzlich erschwert.

#### ***Schäden durch verspätete oder erneute Ettringitbildung***

Die Bildung von Ettringit kann, bezogen auf die Zementhydratation, sofort oder verspätet einsetzen. Die sofortige (primäre) Ettringitbildung beginnt im normal erhärtenden Beton sofort nach der Herstellung im noch plastischen Gefüge und ist bereits nach 24 Stunden nahezu vollständig abgeschlossen. Sie ist eine für die Erstarrungsregelung unerlässliche Reaktion und hat i. a. keine schädlichen Folgen.

Unter den Bedingungen einer Wärmebehandlung wird die primäre Ettringitbildung teilweise unterbunden. Bei ausreichendem Feuchteangebot kann sie jedoch nach Beendigung der Wärmebehandlung im bereits erhärteten Beton stattfinden. Diese Reaktion bezeichnet man als verspätete Ettringitbildung. Da sie mit einer Volumenzunahme verbunden ist, kann sie Schäden auslösen.

Bisher konnte kein direkter Einfluss der Zementart auf die Schädigung durch verspätete oder erneute Ettringitbildung nachgewiesen werden. Jedoch haben zum Beispiel das Porengefüge und die Alkalität der Porenlösung einen Einfluss auf die Bildung von Ettringit. Diese Parameter sind auch von der verwendeten Zementart abhängig.

**Schäden durch Alkali-Kieselsäure-Reaktion (AKR)**

Unter einer Alkali-Kieselsäure-Reaktion (AKR) versteht man die chemische Reaktion zwischen dem in der Porenlösung des Zementsteins enthaltenen Alkalihydroxid (NaOH, KOH) und der in den Gesteinskörnungen enthaltenen Kieselsäure ( $\text{SiO}_2$ ). Diese Reaktion ist mit einer Volumenzunahme verbunden und kann im erhärteten Beton zu Schäden durch Rissbildung führen. Voraussetzung für eine AKR ist das Vorhandensein von amorphem oder teilkristallinem  $\text{SiO}_2$  – zum Beispiel Flint oder Opal – in den Gesteinskörnungen.

In der Regel wird am Ende der Reaktion wieder Alkalihydroxid freigesetzt, welches erneut mit noch nicht umgesetzten Bestandteilen des Gesteinskörnungskorns reagieren kann. Dieser Aspekt trägt mit zur Gefährlichkeit dieser Langzeitreaktion bei. Die schädigende AKR ist nur möglich, wenn der Beton neben den alkaliempfindlichen Gesteinskörnungsbestandteilen eine Alkalihydroxidlösung in größerer Menge und mit höherer Konzentration enthält. Da die beiden Alkaliverbindungen NaOH und KOH vorwiegend aus dem Zement stammen, kann durch die Verwendung eines Zementes mit einem niedrigen wirksamen Alkaligehalt trotz alkaliempfindlichen Gesteinskörnungen die Gefahr einer AKR reduziert werden.

**Schäden durch Frostangriff auch in Anwesenheit von Tausalzen**

Bei reinem Frostangriff wird der Einfluss des Zementsteingefüges gegenüber der chemischen Zusammensetzung im allgemeinen als dominierend eingeschätzt. Da hochwertige Hochofenzemente ein dichteres Gefüge ausbilden, ergeben sich hinsichtlich der Frostbeständigkeit bei ihnen qualitativ keine Nachteile gegenüber Portlandzementen.

In Gegenwart von Tausalzen weisen Betone aus Hochofenzementen eine – im Vergleich zu Betonen aus Portlandzementen – hohe Anfangsabwitterung auf. Diese ist auf eine Gefügevergrößerung während der Carbonatisierung zurückzuführen.

**Schäden durch zu große thermische Spannungen**

Bei massiven Betonbauten kann es durch die bei der Hydratation des Zementes entstehende Reaktionswärme (Hydratationswärme) zu einer starken Erhitzung des Betonkörpers kommen. Infolge der verschiedenen Wärmeausdehnungskoeffizienten von Zementstein und Gesteinskörnungen werden dabei beträchtliche thermische Spannungen aufgebaut, welche zur Rissbildung führen können. Um das zu verhindern, werden in solchen Fällen üblicherweise Zemente mit niedriger Hydratationswärmeentwicklung, wie zum Beispiel NW-Portlandemente oder Hochofenzemente eingesetzt. Alternativ oder ergänzend wird in der Praxis auch Flugasche als Betonzusatzstoff eingesetzt.

„Chemisch bedingte“ Schäden werden dahingehend von der eingesetzten Zementart beeinflusst, dass der Zement in den meisten Fällen die Reaktionspartner für die zur Schädigung führenden Reaktionen zur Verfügung stellt. Diese Schäden können in der Regel durch eine richtige Zementauswahl vermieden werden. Die reaktiven Bestandteile des Zementes, zum Beispiel Alkalien und  $\text{C}_3\text{A}$ , spielen dabei eine Schlüsselrolle, weshalb sich deren Gehalte im Zement auch zum Teil in den Zementarten widerspiegeln (NA-Zemente, HS-Zemente).

„Physikalisch bedingte“ Schäden lassen sich zum Teil ebenfalls über die Zementauswahl steuern, zum Beispiel durch die Verwendung von Zementen mit niedriger Hydratationswärme, dem Einsatz von Hochofen- und Flugaschezementen oder dem Einsatz von Zementen mit einer höheren Festigkeitsklasse bei gleichzeitiger Verringerung des Zementgehaltes.

Wie in Abschnitt 2 gezeigt werden konnte, beziehen sich die bisher entwickelten und eingesetzten Methoden der Festbetonanalyse in erster Linie darauf, die Zusammensetzung des Betons zu ermitteln. Methoden, die Aussagen zu dem bei der Herstellung des Betons verwendeten Zement erlauben, werden dagegen nur sehr selten beschrieben.

Um den eingesetzten Zement möglichst vollständig charakterisieren zu können, müssen sich solche Aussagen auf

- die Zementart (CEM I, CEM II, CEM III, CEM IV oder CEM V), sowie Art und Anteil des enthaltenen Zusatzstoffes
- besondere Eigenschaften (Sulfatbeständigkeit, Hydratationswärmeentwicklung, Alkaligehalt),
- die Zementfestigkeitsklasse (CEM 32,5, CEM 42,5, oder CEM 52,5) und
- die Herkunft des Zementes (Zementwerk)

beziehen.

Deshalb ist es das Ziel dieser Arbeit, eine Methode zur Bestimmung der in Zementsteinen vorliegenden *Zementart* zu entwickeln. Am Ende dieser Arbeit sollen Aussagen darüber getroffen werden, welche der untersuchten Eigenschaften zur Identifizierung der Zementart in Zementsteinen geeignet sind und inwieweit diese auch in Gegenwart von Gesteinskörnungen als Identifizierungskriterium dienen können. Weiterhin soll geprüft werden, welche *besonderen Eigenschaften* von Zementen mit der Methode identifiziert werden können.

Davon ausgehend sollen die erforderlichen Analysemethoden und Versuchsbedingungen festgelegt und beschrieben werden.

## 4 LÖSUNGSANSATZ UND LÖSUNGSWEG

---

### 4.1 Lösungsansatz

Es wird von der Hypothese ausgegangen, dass die Hydratation von Zementen reversibel ist. In diesem Fall ergibt sich die Möglichkeit, durch eine Temperaturbehandlung des Zementsteins die ursprünglichen Zementphasen zu reproduzieren, so dass die Zementart anhand der mineralogischen Zusammensetzung des angereicherten und gegebenenfalls geglühten Zementsteins bestimmt werden kann. Die besten Chancen, den Idealfall einer vollständigen Reversibilität der Hydratation zu erreichen, haben Portlandzemente, da die thermische Behandlung bei hohen Temperaturen eine große Ähnlichkeit zum Brennprozess im Drehrohrofen eines Zementwerkes aufweist. In Portlandzementen (CEM I) können neben den Klinkermineralien sowie dem Sulfatträger nur geringe Mengen (kleiner 5 Ma.-%) anderer Stoffe, wie zum Beispiel Kalkstein, Hüttensand, Puzzolane etc. enthalten sein.

Größere Unsicherheiten müssen bei Zementen erwartet werden, die Komponenten enthalten, welche erst nach dem Brennprozess hinzugefügt wurden. CEM II-, CEM III- und CEM IV-Zemente können größerer Mengen von jeweils nur einem Zumahl- oder Zusatzstoff, CEM V-Zemente können mehrere Zumahl- oder Zusatzstoffe enthalten. Bei diesen Komponenten lässt sich nur schwer abschätzen, wie sie sich beim Glühen verhalten, insbesondere dann, wenn sie im Gemisch vorliegen. Erschwerend kommt hinzu, dass die Identifizierung von mikrokristallinen bzw. amorphen Phasen wie zum Beispiel den C-S-H-Phasen, dem Hüttensand und der Flugasche röntgenografisch nicht auf direktem Wege möglich ist. Deshalb muss bei diesen Phasen durch eine Temperaturbehandlung eine mineralogische Änderung bewirkt werden. Das kann eine Rekristallisation sein, wie sie bei Hüttensand denkbar ist, aber auch ein vollständiger chemischer Umbau wie die thermische Zersetzung der C-S-H-Phasen.

Da sich auch besondere Eigenschaften von Zementen in erster Linie aus der chemisch-mineralogischen Zusammensetzung des jeweiligen Zementes ergeben, sollte ein Nachweis in den meisten Fällen möglich sein. So enthält beispielsweise ein Portlandzementklinker für einen sulfatresistenten Zement (HS) deutlich weniger Aluminatphase ( $C_3A$ ) und deutlich mehr Aluminatferritphase ( $C_2(A,F)$ ) als ein Klinker für einen normalen Portlandzement (OPC). Dieser Unterschied lässt sich an den Hydratationsprodukten schwer nachweisen, möglicherweise aber an den durch eine Temperaturbehandlung entstandenen Phasen.

Die größten Schwierigkeiten bei der vollständigen Zementidentifizierung sind bei der Bestimmung der Festigkeitsklasse des vorliegenden Zementes zu erwarten, weil diese bei nahezu allen Zementarten sowohl über die chemisch-mineralogische Zusammensetzung als auch über die Körngröße beeinflusst werden kann. Zum Beispiel kann bei Portlandzementen für Zemente höherer Festigkeitsklassen (CEM I 42,5 und CEM I 52,5) ein Klinker mit einem hohem Kalkstandard hergestellt werden, welcher zu einem hohem Alitgehalt führt. Die Alternative besteht darin, die Festigkeit über die Mahlfeinheit einzustellen. Während es möglich sein sollte, Portlandzemente, welche aus Klinkern mit sich deutlich unterscheidenden Kalkstandards hergestellt wurden, voneinander zu unterscheiden, kann die Mahlfeinheit bestenfalls mit mikroskopischen Untersuchungen nachgewiesen werden, welche allerdings nicht Gegenstand dieser Arbeit sind.

Für die Bestimmung der Herkunft eines Zementes, welche ebenfalls nicht Gegenstand dieser Arbeit ist, kann die in Abschnitt 2.8 beschriebene Fingerprint-Methode eingesetzt werden. Mit dieser Methode lässt sich nachweisen, dass die bei der Zementherstellung verwendeten Rohstoffe für ein bestimmtes Zementwerk typisch sind. Dies ist jedoch nur unter der Voraussetzung möglich, dass die Rohstoffe aus Lagerstätten bezogen werden, auf welche nur das betreffende Zementwerk Zugriff hat. Bei der Fingerprint-Methode wird nicht die chemischen Zusammensetzung der Oxide  $CaO$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  und  $Fe_2O_3$  ermittelt, welche ja zur Einstellung bestimmter Zementeigenschaften



gezielt verändert wird, sondern es werden Neben- und Spurenelemente quantifiziert, welche für die geologischen Lagerstätten der zur Zementherstellung verwendeten Ausgangsstoffe charakteristisch sind.

## 4.2 Lösungsweg

Zur experimentellen Untersuchung der Identifizierungsmöglichkeiten sollten Zementsteine bei geeigneten Temperaturen gegläht und somit die während der Zementhydratation ablaufenden Vorgänge rückgängig gemacht werden. Durch eine Bestimmung der während der Temperaturbehandlung entstandenen Phasen sollte der Ausgangszement charakterisiert werden.

Bei der thermischen Behandlung von Zementstein kommt es zu Umwandlungsreaktionen und zu Phasenneubildungen. Die theoretischen Aspekte dazu werden in Abschnitt 7.1 behandelt. Da die auftretenden Reaktionen sehr vielfältig sind und sich zum Teil überlagern, war es zunächst notwendig, einzelne Effekte isoliert zu betrachten. Aus diesem Grund wurde das Versuchsprogramm zur thermischen Behandlung in 3 Abschnitte unterteilt, welche 3 Abstraktionsebenen repräsentieren (Abbildung 2).

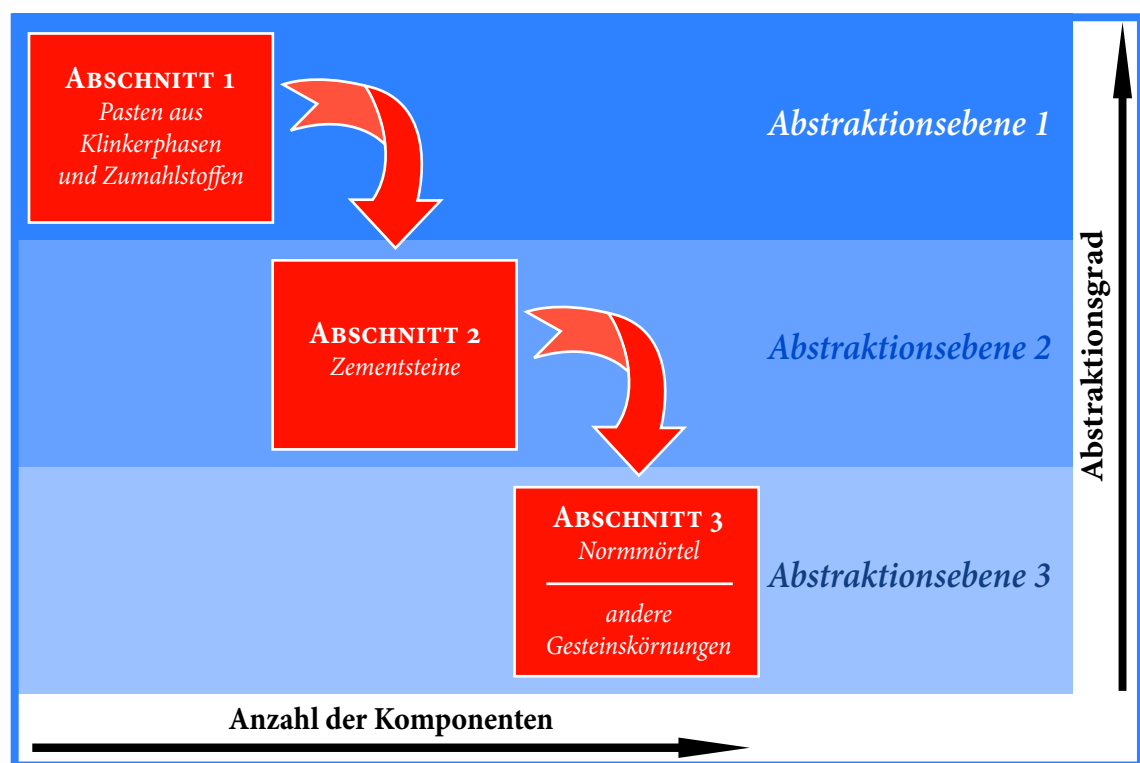


Abbildung 2: Abschnitte des Versuchsprogramms

Das Ziel der Versuche auf den ersten beiden Abstraktionsebenen bestand darin, das Verhalten von Zementsteinen zu bei einer Temperaturbehandlung zu untersuchen. Die Einflüsse von Gesteinskörnungen wurden durch die Verwendung von Pasten ausgeschlossen. Damit sollte zunächst die Frage beantwortet werden, ob die Hydratation durch eine thermische Behandlung vollständig rückgängig gemacht werden kann und bei welcher Temperatur diese Reversibilität erreicht wird.

Da bereits der Phasenbestand eines Portlandzementes bzw. eines bei dessen Hydratation entstehenden Zementsteines ein komplexes System darstellt, wurde im ersten Abschnitt zunächst

das Verhalten von Pasten aus reinen Klinkerphasen sowie aus Gemischen von höchstens 2 Klinkerphasen bei verschiedenen Behandlungstemperaturen untersucht.

Im zweiten Abschnitt wurden Zementsteine aus realen Zementen analysiert. Diese Analysen sollten Aufschluss darüber geben, wie sich die einzelnen Phasen während ihrer Dehydratation gegenseitig beeinflussen und welche Rolle gegebenenfalls Zumahlstoffe spielen.

Die durchgeführten Untersuchungen an den gesteinskörnungsfreien Proben und die erzielten Ergebnisse sind in Abschnitt 7 beschrieben.

Erst im dritten Abschnitt waren auch Gesteinskörnungen präsent. Da der Zementstein in realen Betonen und Mörteln lediglich einen Anteil von 20 bis 35 Ma.-% einnimmt und sein Phasenbestand deshalb nur sehr ungenau zu bestimmen ist, war es zunächst notwendig, den Zementsteinanteil in den zu untersuchenden Proben durch eine Anreicherung deutlich zu erhöhen. Die sich dazu bietenden Möglichkeiten wurden vor den Temperungsversuchen in einem separaten Versuchsprogramm untersucht. Dabei kamen verschiedenen Aufschluss- und Trennmethoden zum Einsatz. Die Anreicherungsversuche sowie die erreichten Ergebnisse sind in Abschnitt 6 beschrieben.

An Normmörteln, deren Zementstein entsprechend den Ergebnissen von Abschnitt 6 angereichert wurde, sollte nun überprüft werden, ob die für die Zementpasten gefundenen Identifizierungsmöglichkeiten auch in Gegenwart von Gesteinskörnungen genutzt werden können, d. h. ob sie auf reale Mörtel und Betone übertragbar sind. Um die durch die Untersuchungen an den Normmörteln gewonnenen Erkenntnisse zu verifizieren sowie mit dem Ziel, den Einfluss der Art der Gesteinskörnung zu bestimmen, wurden anschließend weitere Untersuchungen an Labormörteln bzw. -betonen mit verschiedenen Gesteinskörnungen durchgeführt. Die Untersuchungen an den Mörtel- und Betonproben sowie die erzielten Ergebnisse sind in Abschnitt 8 dokumentiert.

Die Materialien, welche im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurden sowie die eingesetzten Behandlungs- und Analysemethoden werden in Abschnitt 5 beschrieben.

## **5 EINGESETZTE BEHANDLUNGS- UND UNTERSUCHUNGSMETHODEN UND VERWENDETE MATERIALIEN**

---

### **5.1 Eingesetzte Behandlungsmethoden**

#### **5.1.1 Temperaturbehandlung**

Basis für das Regime der Temperaturbehandlung war eine Temperatur von 500 °C. Die Aufheizgeschwindigkeit im Temperaturbereich zwischen 500 °C und der Behandlungstemperatur betrug 10 K/min, die Haltedauer bei der Behandlungstemperatur 30 Minuten. Die Abkühlgeschwindigkeit in der ersten Abkühlphase (bis auf 500 °C) sollte nicht zu hoch sein, da sonst ein erhöhter Anteil an Glasphase im getemperten Produkt die nachfolgenden röntgenografischen Untersuchungen erschwert. Sie wurde analog zum Aufheizvorgang mit 10 K/min festgelegt, war aber in der Realität etwas langsamer, da in der eingesetzten Muffel keine definierte Abkühlung möglich war. In einem Exsikkator kühlten die Proben dann weiter bis zur Raumtemperatur ab.

#### **5.1.2 Selektive Lösung der Calciumsilicate in Salicylsäure**

Besonders im Fall der Aluminate und Aluminatferrite ist es wegen des großen Anteils der Calciumsilicate Alit und Belit oft nicht möglich, koinzidenzfreie Peaks, welche für die Identifizierung geeignet sind, zu bestimmen. Deshalb wurde an diesen Proben eine zweite röntgenografische Analyse durchgeführt, nachdem Calciumsilicate und Calciumoxid mittels selektiver Lösung in Salicylsäure extrahiert wurden.

Dazu wurden 7,5 g der jeweiligen Probe in einer Lösung von 45 g Salicylsäure in 300 g Methanol 90 Minuten gerührt. Die entstandene Lösung wurde durch eine Glasfritte G4 abgesaugt. Der unlösliche Rückstand wurde solange mit Methanol gespült, bis das Filtrat farblos war. Nach der Trocknung bei 105 °C wurde die Probe auf eine Korngröße kleiner 63 µm aufgemahlen.

### **5.2 Eingesetzte Analysemethoden**

#### **5.2.1 Bestimmung des Schmelzverhaltes der Kinkerphasen**

Das Schmelzverhalten der Klinkerphasen im Temperaturbereich bis 1500 °C wurde mit einem Heitzschmikroskop untersucht.

Für die Untersuchung wurde aus der auf Analysefeinheit aufgemahlenen, bei 105 °C bis zur Massekonstanz getrockneten Probe ein Würfel mit einer Kantenlänge von 1 mm gepresst. Dieser Würfel wurde auf dem Heitzsch des Mikroskops mit einer Geschwindigkeit von 10 K/min aufgeheizt. Die Formänderung wurde aus der Ansicht von oben beobachtet.

Als Schmelzbeginn wurde der Zeitpunkt definiert, zu welchem sich eine Rundung der Würfelkanten einstellt. Die vollständige Schmelze ist erreicht, wenn der Würfel seine ursprüngliche Form verliert, was in einer starken Vergrößerung der Ansichtsfläche resultiert. Es wurden für jede Klinkerphase zwei Versuche durchgeführt.

#### **5.2.2 Bestimmung des Glühverlustes**

Der Glühverlust repräsentiert in hydratisierten Proben die Summe aus dem chemisch gebundenen Wasser und dem CO<sub>2</sub>-Anteil der Carbonate.

Die Glühverluste wurden während der Temperaturbehandlung der hydratisierten Proben bestimmt. Dazu wurde jeweils 1 g der auf Analysefeinheit aufgemahlenen und bei 105 °C bis zur Massekonstanz getrockneten Probe in einen bei der Behandlungstemperatur vorgeglühten Porzellantiegel auf 0,001 g genau eingewogen und dann in einem Muffelofen bei der entsprechenden Temperatur nach dem in Abschnitt 5.1.1 beschriebenen Regime behandelt. Nach der Abkühlung auf Raumtemperatur in einem Exsikkator wurde der Tiegel mit der getemperten Probe erneut gewogen. Der Glühverlust wurde nach der Gleichung

$$GV = 100 \cdot \frac{m_E - m_A}{m_E} \quad [\text{Ma.} - \%] \quad (17)$$

mit:

$m_E$  Masse der eingewogenen Probe in g

$m_A$  Masse der geglühten Probe in g

berechnet.

### 5.2.3 Bestimmung des in Salzsäure unlöslichen Rückstandes

Der in Salzsäure unlösliche Rückstand charakterisiert den Gesteinskörnungsgehalt einer Mörtel- oder Betonprobe unter der Voraussetzung, dass die Gesteinskörnung selbst nicht in Salzsäure löslich ist. Die Bestimmung wurde nach DIN 52170 [DIN52170] an den angereicherten Normmörtelproben, an den angereicherten Laborbetonproben mit Kies- und Diabasgesteinskörnungen sowie an der Altbetonprobe, welche bei den Versuchen zur Anreicherung der Zementsteinmatrix zum Einsatz kam, durchgeführt.

### 5.2.4 Bestimmung der chemischen Zusammensetzung

Die chemische Zusammensetzung wurde für eine Auswahl der eingesetzten Zemente ermittelt. Für die Bestimmung wurden Standardmethoden eingesetzt.

### 5.2.5 Bestimmung des Gehaltes an ungebundenem Calciumoxid und des Gehaltes an Portlandit

Die Bestimmung wurde durch eine Extraktion mit Acetessigsäureethylester nach FRANKE [TGL28104] durchgeführt. Bei dieser Methode werden CaO und Ca(OH)<sub>2</sub> in Lösung gebracht und deren Gehalt in der Lösung durch Titration mit 0,1 N HCl bestimmt. Die anderen Bestandteile der Probe bleiben ungelöst zurück.

Die Analyse wurde an den getemperten Pasten aus Klinkerphasen und Zementen sowie aus den getemperten Proben aus den angereicherten Normmörteln durchgeführt. In diesen hydratwasserfreien Proben liegt das CaO in ungebundener Form vor.

In den hydratisierten Klinkerphasen- und Zementproben sowie den angereicherten Normmörteln und Laborbetonen wurde mit dieser Methode das CaO bestimmt, welches im Portlandit gebunden ist. Der Portlanditgehalt der Probe wurde durch stöchiometrische Umrechnung des Analysewertes CaO<sub>frei</sub> nach Gleichung (18) ermittelt.

$$\text{Ca(OH)}_2 = 1,321 \cdot \text{CaO}_{\text{frei}} \quad (18)$$

Da bei den zu untersuchenden Proben ein höherer Anteil an freiem CaO zu erwarten war als in Zementen, wurde abweichend zu o. g. Vorschrift die Einwaage von 1 g auf 0,2 g je Probe reduziert.

### 5.2.6 Bestimmung des Mineralphasenbestandes

Der Mineralphasenbestand der Proben wurde für alle in den Abschnitten 7 und 8 untersuchten Proben qualitativ sowie semi-quantitativ mittel Röntgendiffraktometrie bestimmt.

Die zu untersuchende Probe wurde zunächst auf eine maximale Korngröße von 63 µm zerkleinert. Dazu wurde eine Labor-Scheibenschwingmühle verwendet. Die Überprüfung der maximalen Korngröße erfolgte durch eine Siebung mit einer Maschenweite von 63 µm. Die pulverförmige Probe wurde dann auf den Probenträger aufgebracht und in einem Diffraktometer D 5000 mit Kupferkathode untersucht. Dabei wird die Oberfläche der Probe monochromatischer Röntgenstrahlung mit einer Wellenlänge von  $\lambda = 0,154$  nm ausgesetzt, welche an den Netzebenen der kristallinen Probe reflektiert wird. Durch die Abstände zwischen den Netzebenen kommt es zu Phasenverschiebungen der reflektierten Röntgenstrahlen. Die dadurch auftretenden Verstärkungen bzw. Auslöschungen bewirken Veränderungen der Intensität der austretenden Strahlung. Die Intensität derjenigen Röntgenstrahlen, die an den parallel zur Probenoberfläche liegenden Netzebenen reflektiert werden, wird mit einem Detektor gemessen.

Der Einfallswinkel  $\theta$  der Röntgenstrahlung wird während der Analyse fortlaufend variiert. Im gegebenen Fall wurde die Analyse mit Winkeln von  $\theta = 2^\circ$  bis  $\theta = 30^\circ$  gefahren. Der Abstand zwischen zwei Messungen betrug jeweils  $0,025^\circ$ .

Im Ergebnis der Analyse werden die gemessenen Intensitäten der ausfallenden Röntgenstrahlung über dem Einfallswinkel aufgetragen. Nach Verbindung der einzelnen Messpunkte erhält man ein Röntgendiagramm. Die darin auftretenden Maxima werden als Peaks bezeichnet. Für jeden kristallinen Stoff existiert eine bestimmte Peak-Anordnung sowohl hinsichtlich der Winkel, an denen diese auftreten, als auch hinsichtlich der Intensitätsverhältnisse der einzelnen Peaks zueinander.

In Gemischen von kristallinen Stoffen können Koinzidenzen, d. h. Peak-Überlagerungen der verschiedenen kristallinen Komponenten auftreten, so dass in diesem Fall nur koinzidenzfreie Peaks für eindeutige Aussagen über den Bestand an kristallinen Phasen genutzt werden können. Außerdem werden die Absolutwerte der Intensitäten von dem Gehalt des jeweiligen kristallinen Stoffes in der Probe beeinflusst.

In Anhang 8 sind die Peaks zusammengestellt, die sich für den Nachweis der in Betracht kommenden Phasen eignen. Dabei müssen die koinzidenzfreien bzw. -armen Peaks nicht immer die mit der höchsten Intensität sein. Aus diesem Umstand und aus weiteren Einflüssen, beispielsweise der Probe selbst (Kristallinität), der Probenpräparation (Texturbildung) und der Gerätetechnik, ergeben sich bestimmte Nachweisgrenzen für die einzelnen Phasen, die laut Henning [HENN84] für Alit bei 2 Ma.-%, für Belit bei 4 Ma.-%, für Aluminat und Aluminatferrit bei 1 Ma.-% sowie für CaO bei 0,4 Ma.-% liegen.

Bei der semi-quantitativen Auswertung der Daten der Röntgenanalyse wurden nicht nur die Peak-Lagen sondern auch die Peak-Höhen der jeweiligen Identifikations-Peaks, d. h. die Intensitäten der gebeugten Röntgenstrahlung berücksichtigt. Mit dieser Methode ist es möglich, Unterschiede in der quantitativen Zusammensetzung von Probe abzuschätzen, unter der Voraussetzung, dass die röntgenografische Analyse unter konstanten Bedingungen (Geräteeinstellungen des Diffraktometers, Probenvorbereitung) durchgeführt wurde.

### 5.2.7 Bestimmung der Korngrößenverteilung

Die Korngrößenverteilungen der zerkleinerten Proben wurden durch Laserbeugungsanalyse in einem Lasergranulometer Coulter LS bestimmt.

## 5.3 Verwendete Materialien

### 5.3.1 Pasten aus Klinkerphasen, Klinkerphasengemischen und Hüttensand

Bei den Klinkermineralien handelte es sich um technische Produkte, die neben den notwendigen stabilisierenden Fremdoxiden weitere Verunreinigungen enthielten. Zur Vereinfachung werden alternativ die in der Zementchemie gebräuchlichen, für die reinen Mineralien geltenden stöchiometrischen Kurzbezeichnungen  $C_3S$ ,  $C_2S$ ,  $C_3A$  und  $C_2(A,F)$  bzw.  $C_4AF$  verwendet.

Neben den 4 Hauptklinkerphasen wurde auch ein Hüttensand eingesetzt, um die Hydratations- und Dehydratationsvorgänge in Portlandhütten- und Hochofenzementen zu ermitteln. Als Sulfat-träger kam Gips (Dihydrat) zum Einsatz.

Die Zusammensetzung der einzelnen Proben zeigt Tabelle 1.

Tabelle 1: Zusammensetzung der Proben

Probenbezeichnung	Zusammensetzung der Probe
C3S	100 Ma.-% $C_3S$
C2S	100 Ma.-% $C_2S$
CS	80 Ma.-% $C_3S$ + 20 Ma.-% $C_2S$
HÜS	100 Ma.-% Hüttensand
C3A	100 Ma.-% $C_3A$
C4AF	100 Ma.-% $C_4AF$
AF	60 Ma.-% $C_3A$ + 40 Ma.-% $C_4AF$
AF-HS	20 Ma.-% $C_3A$ + 80 Ma.-% $C_4AF$
AFS	51 Ma.-% $C_3A$ + 34 Ma.-% $C_4AF$ + 15 Ma.-% Dihydrat
AFS-HS	17 Ma.-% $C_3A$ + 68 Ma.-% $C_4AF$ + 15 Ma.-% Dihydrat

Aus den Klinkerphasen bzw. den Klinkerphasengemischen und deionisiertem Wasser wurden Pasten mit einem Wasser-Feststoff-Verhältnis von 1,5, also einem Wasserüberschuss, hergestellt. Beim Hüttensand (Probe HÜS) wurde anstelle des deionisierten Wassers eine gesättigte Calciumhydroxidlösung verwendet. Die Hydratation erfolgte bei allen Proben unter Luftabschluss in versiegelten Reaktionsgefäßen. Die Hydratationsdauer betrug 6 Monate.

Nach der Entnahme aus den versiegelten Hydratationsgefäßen wurden die Proben bei 105 °C getrocknet und anschließend in einer Scheibenschwingmühle auf eine Korngröße unter 63 µm zerkleinert.

### 5.3.2 Zementsteine

Um einen möglichst großen Anteil der in der Praxis verfügbaren Zementarten zu erfassen, wurden Pasten aus insgesamt 47 Zementen verschiedener Hersteller als Ausgangsstoffe für die Untersuchungen auf Abstraktionsebene 2 verwendet (Tabelle 2). Es kamen 16 CEM I-Zemente, 18 CEM II-Zemente, 12 CEM III-Zemente sowie 1 CEM IV-Zement zum Einsatz. Damit wurde auch den jeweiligen Marktanteilen der Zementarten [BUND11] Rechnung getragen.

Tabelle 2: Zur Herstellung der Zementpasten verwendete Zemente

Probe	Zementart	Bemerkung	Zumahlstoff
A01	CEM I 32,5 R	Portlandzement	ohne bzw. $\leq 5\%$
A02	CEM I 32,5 R -sd-	Portlandzement	ohne bzw. $\leq 5\%$
A03	CEM I 42,5 R	Portlandzement	ohne bzw. $\leq 5\%$
A04	CEM I 42,5 R - HS	Portlandzement	ohne bzw. $\leq 5\%$
A05	CEM I 42,5 R	Portlandzement	ohne bzw. $\leq 5\%$
A06	CEM I 32,5 R	Portlandzement	ohne bzw. $\leq 5\%$
A07	CEM I 42,5 R - NA	Portlandzement	ohne bzw. $\leq 5\%$
A08	CEM I 42,5 R	Portlandzement	ohne bzw. $\leq 5\%$
A09	CEM I 32,5 R - NA	Portlandzement	ohne bzw. $\leq 5\%$
A10	CEM I 52,5 R -ft-	Portlandzement	ohne bzw. $\leq 5\%$
A11	CEM I 42,5 R - HS	Portlandzement	ohne bzw. $\leq 5\%$
A12	CEM I 52,5 R	Portlandzement	ohne bzw. $\leq 5\%$
A13	CEM I 42,5 R	Portlandzement	ohne bzw. $\leq 5\%$
A14	CEM I 52,5 R	Portlandzement	ohne bzw. $\leq 5\%$
A15	CEM I 32,5 R	Portlandzement	ohne bzw. $\leq 5\%$
A16	CEM I 42,5 R	Portlandzement	ohne bzw. $\leq 5\%$
B01	CEM II/A-S 42,5 R	Portlandhüttenzement	6-20% Hüttensand
B02	CEM II/A-S 52,5 R	Portlandhüttenzement	6-20% Hüttensand
B03	CEM II/A-L 32,5 R	Portlandkalksteinzement	6-20% Kalkstein
B04	CEM II/B-T 42,5 R	Portlandschieferzement	21-35% gebrannter Schiefer
B05	CEM II/B-S 42,5 R	Portlandhüttenzement	21-35% Hüttensand
B06	CEM II/B-S 32,5 R	Portlandhüttenzement	21-35% Hüttensand
B07	CEM II/B-S 32,5 R	Portlandhüttenzement	21-35% Hüttensand
B08	CEM II/B-S 32,5	Portlandhüttenzement	21-35% Hüttensand
B09	CEM II/A-S 42,5 R	Portlandhüttenzement	6-20% Hüttensand
B10	CEM II/A-L 32,5 R	Portlandkalksteinzement	6-20% Kalkstein
B11	CEM II/A-L 32,5 R	Portlandkalksteinzement	6-20% Kalkstein
B12	CEM II/A-L 52,5 R	Portlandkalksteinzement	6-20% Kalkstein
B13	CEM II/B-P 32,5 R	Portlandpuzzolanzement	21-35% nat. Puzzolan
B14	CEM II/B-S 32,5 R	Portlandhüttenzement	21-35% Hüttensand
B15	CEM II/A-S 42,5 R	Portlandhüttenzement	6-20% Hüttensand
B16	CEM II/A-L 42,5 R	Portlandkalksteinzement	6-20% Kalkstein
B17	CEM II/A-L 32,5 R	Portlandkalksteinzement	6-20% Kalkstein
B18	CEM II/B-S 42,5	Portlandhüttenzement	21-35% Hüttensand
C01	CEM III/A 32,5 NW/NA	Hüttenzement	36-65% Hüttensand
C02	CEM III/B 32,5 NW/HS/NA	Hüttenzement	66-80% Hüttensand
C03	CEM III/A 42,5 R	Hüttenzement	36-65% Hüttensand
C04	CEM III/A 32,5 NW/NA	Hüttenzement	36-65% Hüttensand
C05	CEM III/B 32,5 NW/HS/NA	Hüttenzement	66-80% Hüttensand
C06	CEM III/A 52,5 R	Hüttenzement	36-65% Hüttensand
C07	CEM III/B 32,5 NW/HS	Hüttenzement	66-80% Hüttensand
C08	CEM III/A 32,5	Hüttenzement	36-65% Hüttensand
C09	CEM III/B 32,5 NW/HS/NA	Hüttenzement	66-80% Hüttensand
C10	CEM III/A 32,5	Hüttenzement	36-65% Hüttensand
C11	CEM III/B 42,5 NW/HS/NA	Hüttenzement	66-80% Hüttensand
C12	CEM III/A 42,5 NA	Hüttenzement	36-65% Hüttensand
D01	CEM IV/B 32,5 R	Puzzolanzement	36-55% nat. Puzzolan

Die Herstellung der Pasten, die Hydratation sowie die Trocknung und Zerkleinerung wurde analog zu den Klinkerphasen und Klinkerphasengemischen durchgeführt.

### 5.3.3 Normmörtel

Als Bindemittel für die Herstellung der Normmörtel diente eine Auswahl von 10 Zementen aus dem bei der Untersuchung der Zementsteine verwendeten Sortiment. Es kamen 5 Portlandzemente, 1 Portlandhüttenzement, 1 Portlandkalksteinzement, 1 Portlandschieferzement sowie 2 Hochofenzemente zum Einsatz (Tabelle 3).

Tabelle 3: Zur Herstellung der Normmörtel verwendete Zemente

Probe	Zementart	Bemerkung	Zumahlstoff
A01	CEM I 32,5 R	Portlandzement	ohne bzw. $\leq 5\%$
A02	CEM I 32,5 R -sd-	Portlandzement	ohne bzw. $\leq 5\%$
A03	CEM I 42,5 R	Portlandzement	ohne bzw. $\leq 5\%$
A04	CEM I 42,5 R - HS	Portlandzement	ohne bzw. $\leq 5\%$
A05	CEM I 42,5 R	Portlandzement	ohne bzw. $\leq 5\%$
B01	CEM II/A-S 42,5 R	Portlandhüttenzement	6-20% Hüttensand
B03	CEM II/A-L 32,5 R	Portlandkalksteinzement	6-20% Kalkstein
B04	CEM II/B-T 42,5 R	Portlandschieferzement	21-35% gebrannter Schiefer
C01	CEM III/A 32,5 NW/NA	Hüttenzement	36-65% Hüttensand
C02	CEM III/B 32,5 NW/HS/NA	Hüttenzement	66-80% Hüttensand

Aus den Zementen und einem Normsand wurden Normmörtelprismen entsprechend EN 196 hergestellt und für die Dauer von mindestens 6 Monaten unter Wasser gelagert.

### 5.3.4 Laborbetone

Als Ausgangsstoffe diente eine gegenüber den Normmörteln nochmals reduzierte Auswahl an Zementen sowie drei stofflich verschiedene Gesteinskörnungen aus Kies, Diabas und Kalkstein.

Aus den Betonen wurden in Anlehnung an EN 196 ebenfalls Prismen hergestellt. Auch die Lagerung erfolgte analog zu den Normmörtelprismen. Abweichend zur Norm wurden bei den Mischungen der Laborbetone jedoch die verschiedenen Wasseransprüche der Gesteinskörnungen berücksichtigt. Die Zusammensetzung der Laborbetonproben ist in den Anhängen 3 bis 5 dokumentiert.

### 5.3.5 Altbeton

Die Zusammensetzung des Altbetons zeigt Anhang 6.

Der massenbezogene Gesteinskörnungsgehalt  $g'$  des Ausgangsbetons errechnet sich aus dem volumenbezogenen Gesteinskörnungsgehalt  $g$  und der Trockenrohichte des Festbetons  $\rho_{tr}$  folgendermaßen:

$$g' = \frac{g}{\rho_{tr}} = \frac{1803 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}}{2240 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}} \cdot 100 \text{ Ma.-%} = 80,5 \text{ Ma.-%}$$



Als Differenz zu 100 Ma.-% ergibt sich damit ein Zementsteingehalt von 19,5 Ma.-%. Dabei bezieht sich diese Angabe auf einen Zementsteinzustand, der durch die Trocknung bei 105 °C, die bei der Dichtebestimmung des Festbetons gewählt wurde, definiert ist.

Der Ausgangsbeton wurde zunächst mit einem größeren Backenbrecher vorzerkleinert. Das auf diese Weise erhaltene Zerkleinerungsgut wurde durch einen Siebschnitt bei 4 mm in zwei Kornfraktionen zerlegt. Da schon bei dieser Vorzerkleinerung eine gewisse Separierung von Zementstein und Gesteinskörnung zu erwarten ist, diente die Fraktion 0/4 mm als Probenmaterial für den Großteil der weiteren Versuche.

Die den Gesteinskörnungs- und Zementsteingehalt kennzeichnenden Parameter dieser Fraktion 0/4 mm sind:

HCl-unlöslicher Rückstand:	67,5 Ma.-%
Glühverlust:	7,0 Ma.-%

Der Zementsteingehalt von 32,5 Ma.-% stellt gegenüber dem Zementsteingehalt des Ausgangsbetons von 19,5 Ma.-% eine deutliche Erhöhung dar. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass der Zementstein durch das Vorbrechen und die anschließende Siebtrennung bei 4 mm bereits angereichert wurde.

## 6 ANREICHERUNG DER ZEMENTSTEINMATRIX

### 6.1 Ziel der Anreicherung

Ziel der Anreicherung war es, Mörtel und Betone für die anschließenden Analysen so vorzubereiten, dass der Einfluss der Gesteinskörnung minimiert wird.

Während bei unbehandelten Proben der Einfluss von Quarzgesteinskörnungen noch gut zu erfassen ist, können diese bei Behandlungstemperaturen um 1000 °C bereits mit dem Zementstein reagieren, was es nahezu unmöglich machen würde, Rückschlüsse auf die ursprüngliche Zusammensetzung des Zementsteins zu ziehen.

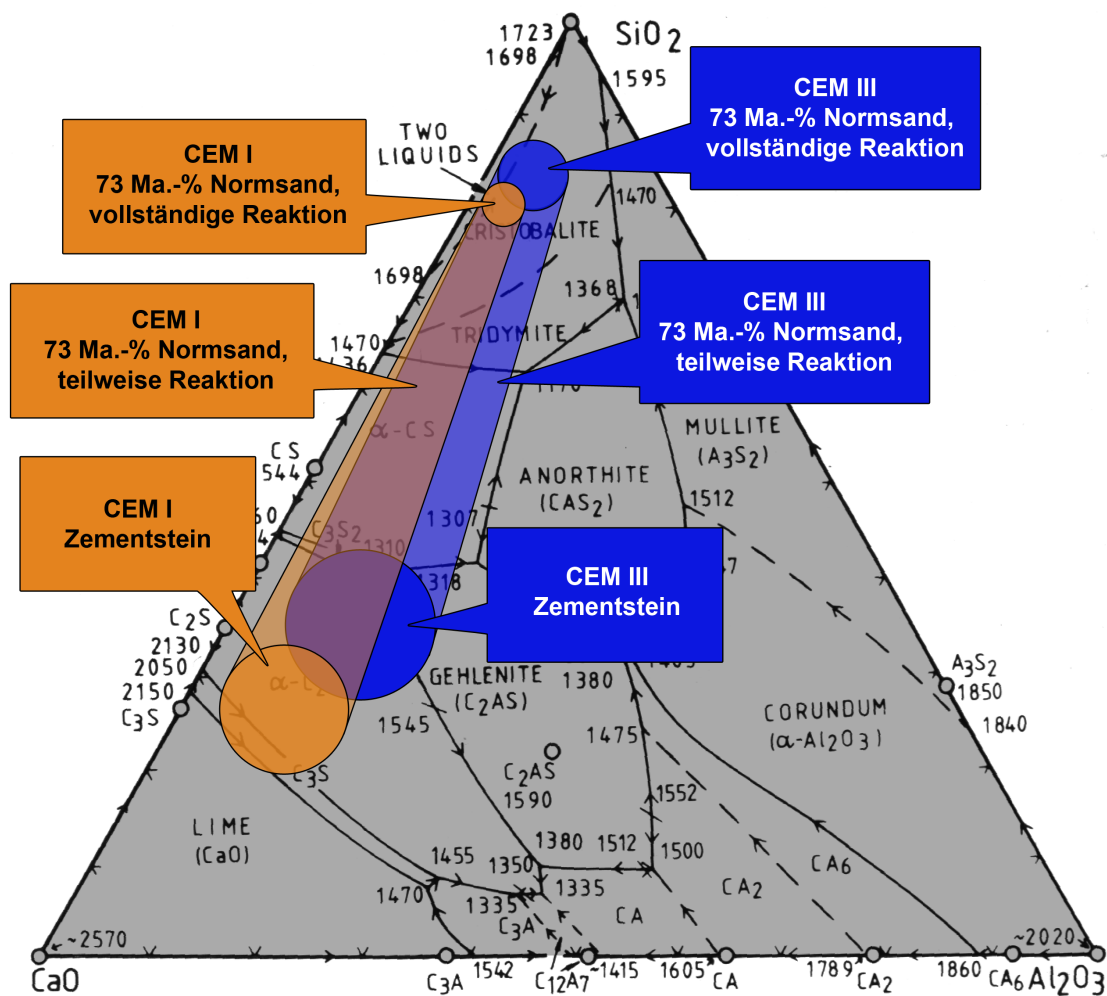


Abbildung 3: Veränderung der chemischen Zusammensetzung durch den Einfluss von Normsand für eine CEM I- und eine CEM III-Probe, dargestellt im Dreistoffsystem  $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$  nach [TAYL90]

Abbildung 3 zeigt im Dreistoffsystem  $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$  die Verschiebung der chemischen Zusammensetzung für einen Normmörtel im Vergleich zum reinen Zementstein. Diese Verschiebung hat die Konsequenz, dass bei einer Temperaturbehandlung des Materials mehr  $\text{SiO}_2$  für eine Reaktion zur Verfügung steht.

Im Gegensatz dazu ergibt sich bei Kalksteingesteinskörnungen ab einer Behandlungstemperatur von etwa 800 °C infolge der Kalksteinzersetzung eine Verschiebung der Zusammensetzung in Richtung zu sehr hohen CaO-Gehalten (Abbildung 4).

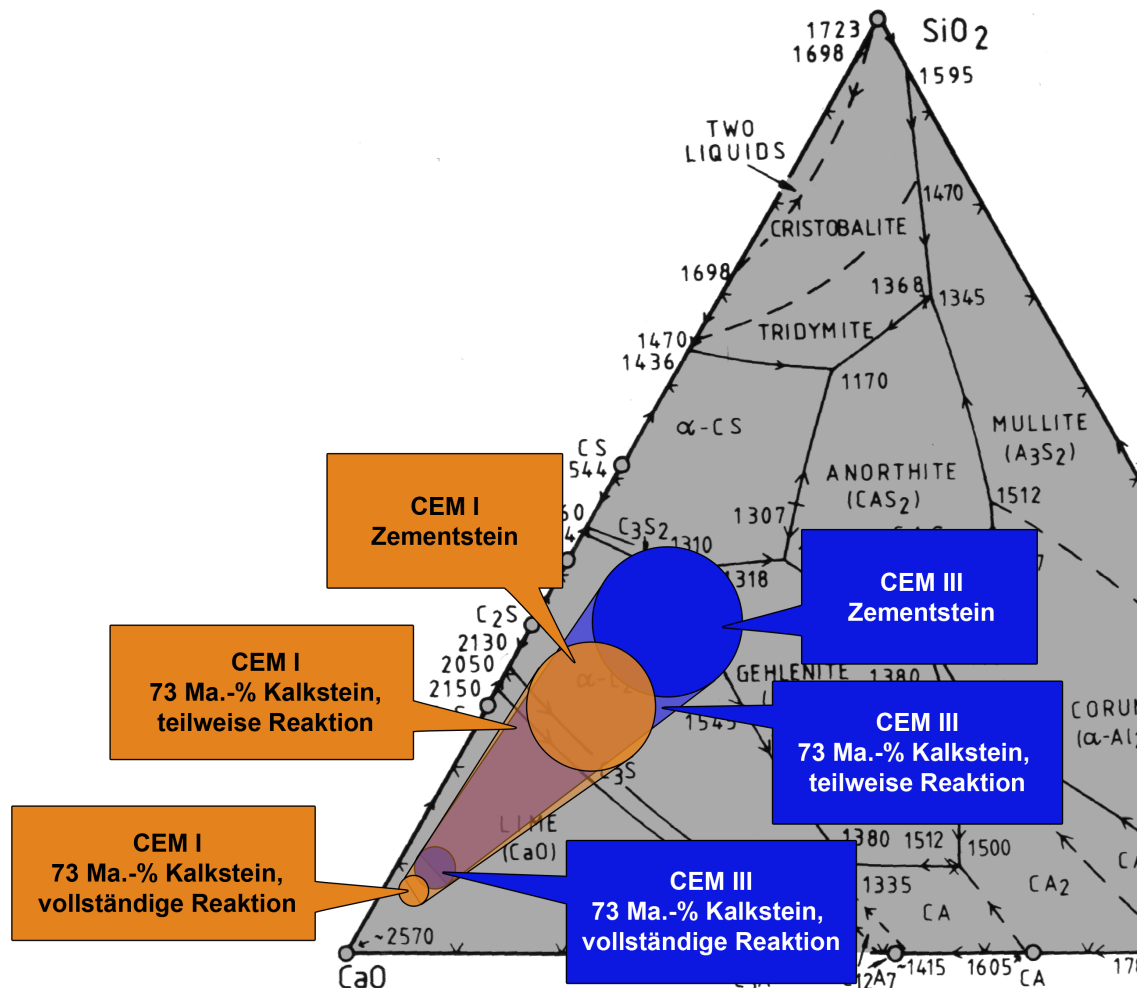


Abbildung 4: Veränderung der chemischen Zusammensetzung durch den Einfluss von Kalksteingesteinskörnungen für eine CEM I- und eine CEM III-Probe, dargestellt im Dreistoffsystem  $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$  nach [TAYL90]

Aus den o. g. Phänomenen und den damit verbundenen Schwierigkeiten bei der Zementidentifizierung folgt, dass der anzustrebende Zustand eine gesteinskörnungsfreie Probe ist, in welcher der reine Zementstein für weitere Untersuchungen zur Verfügung steht. Dieser Fall ist in der Praxis kaum erreichbar, so dass es Ziel der Aufbereitungsversuche war, den Gesteinskörnungsanteil in der zu analysierenden Probe zu minimieren und den Zementstein anzureichern.

## 6.2 Theoretische Aspekte der Anreicherung

Bei der Entwicklung der Präparationsmethode zur Zementsteinanreicherung wurde zunächst auf klassische Methoden der mechanischen Verfahrenstechnik zurückgegriffen. Der Gesamtprozess der hier beschriebenen Anreicherung besteht aus den Verfahrensschritten Aufschlusszerkleinerung und Trennung. Durch die Zerkleinerung werden die Komponenten Zementstein und Ge-

steinskörnung voneinander gelöst. Die sich anschließende Trennung beruht in der Regel auf den Korngrößen- oder Dichteunterschieden der Komponenten.

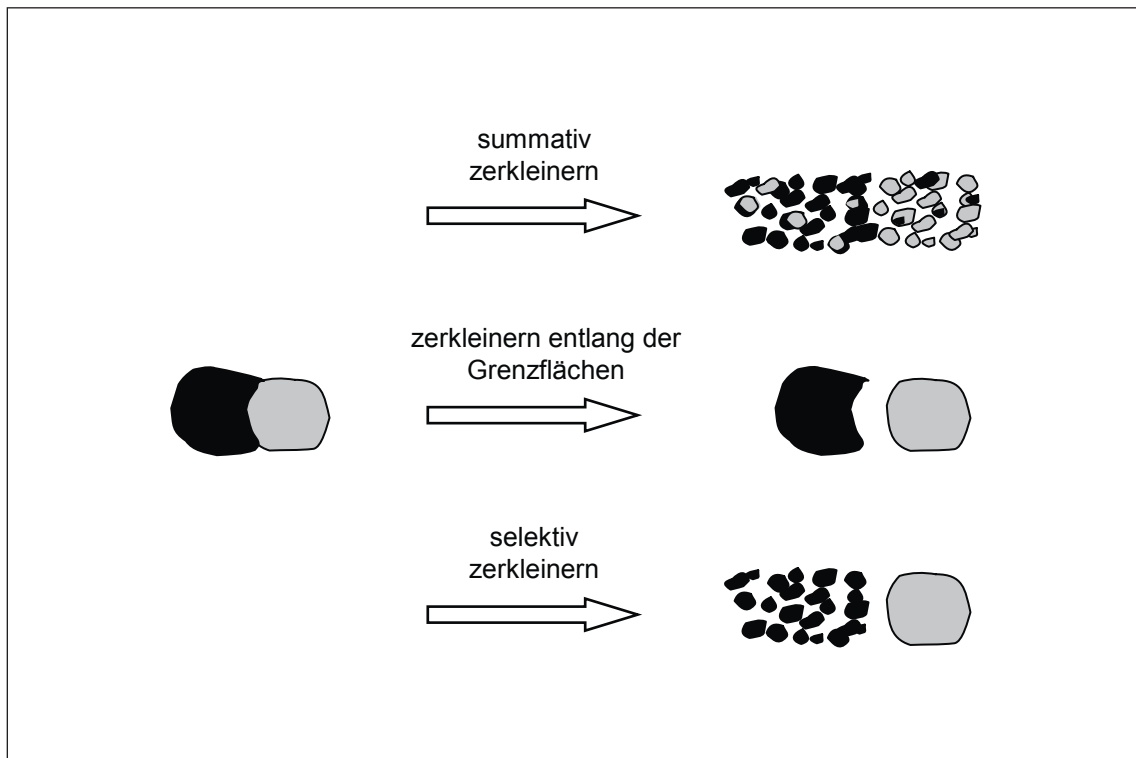


Abbildung 5: Möglichkeiten des Verbundaufschlusses durch Zerkleinerung

Nach Löhr et al. [LÖHR95] lassen sich hinsichtlich der Freisetzung von Komponenten aus Verbundstoffen folgende Möglichkeiten des Verbundaufschlusses unterscheiden (Abbildung 5):

- Für den Fall, dass zum einen beide Komponenten des Verbundes ein ähnliches Zerkleinerungsverhalten aufweisen, und dass zum anderen die Zugfestigkeit an der Grenzfläche nicht geringer ist als die der Komponenten, erfolgt eine *summativ Zerkleinerung*. Die Zerkleinerungsprodukte beider Komponenten weisen dabei ähnliche Korngrößenverteilungen auf, der erreichte Aufschluss nimmt mit abnehmender Korngröße zu.
- Eine *Zerkleinerung entlang der Grenzflächen* kann nur stattfinden, wenn diese gegenüber den Komponenten geringere Zugfestigkeiten aufweisen, zum Beispiel bei einer erhöhten Porosität oder einer gestörten Struktur im Kontaktbereich. Das Ergebnis ist die Auflösung des Verbundes ohne eine Korngrößenreduktion der Komponenten.
- Eine *selektive Zerkleinerung* tritt bei Komponenten mit sehr unterschiedlichem Zerkleinerungsverhalten auf. Dabei reichert sich die leichter zerkleinerbare Komponente in den feinen Kornfraktionen an, die schwerer zerkleinerbare Komponente liegt vorwiegend in den groben Fraktionen vor.

Eine Zerkleinerung entlang der Grenzflächen ist erfahrungsgemäß für Beton – zumindest mit Methoden der klassischen Aufbereitung – nicht möglich. Deshalb soll auch an dieser Stelle nicht weiter auf diese Möglichkeit des Verbundaufschlusses eingegangen werden.

### Summative Zerkleinerung von Betonen und Mörteln

Aus den Erfahrungen bei der Zerkleinerung von Erzen, Mineralien, Abfällen und Schrotten [SCHO02] ist zu erwarten, dass die Beanspruchung Einfluss auf den Aufschluss, also die Trennung des Materialverbundes, nimmt. Grundsätzlich lässt sich laut Schubert [SCHU03] der Aufschlussgrad in einem Feststoffsystem, in dem die Partikel mehr oder weniger verwachsen vorliegen, durch jeden Zerkleinerungsprozess, d. h. durch jedes Verschieben der Partikelgrößenverteilungsfunktion nach der feinen Seite hin, verbessern. Der Umfang, in dem dies eintritt, hängt jedoch nicht nur von der Veränderung des Dispersitätszustandes ab, sondern wird auch durch die Volumenanteile der beteiligten Phasen, die Struktur und die Textur der Feststoffe mitbestimmt. Weiterhin ist es von Bedeutung, ob die Bruchflächen mit den Phasengrenzflächen übereinstimmen.

Für die Beurteilung der durch die summative Zerkleinerung stattfindende Veränderung des Aufschlusszustandes, wurden von Meloy et al. [MELO84] Modellvorstellungen für mineralische Rohstoffe entwickelt, aus welchen sich unter anderem folgendes Theorem ergibt:

*„Je feiner die Partikeln sind, umso geringer ist die Wahrscheinlichkeit, dass sie verwachsen sind.“*

Ausgehend von ihren Überlegungen, geben die Autoren die Wahrscheinlichkeit  $W_v$ , dass die Partikeln der Größe  $d$  verwachsen sind, wie folgt an

$$W_v = \frac{A_o}{V} d \quad (19)$$

mit:

$A_o$	Gesamtoberfläche des feindispersen Systems
$V$	Volumen des feindispersen Systems
$d$	Korngröße

Daraus lassen sich für die Verbesserung des Aufschlusszustandes eines dispersen Feststoffsystems durch Zerkleinern wichtige Schlussfolgerungen ableiten:

- (1) Die erste Möglichkeit, die Verwachsung zu reduzieren, besteht in einer Verkleinerung des Verhältnisses  $A_o/V$ , das heißt der Verkleinerung der Oberfläche bei gleichem Volumen. Dies lässt sich dadurch erreichen, dass Zerkleinerungsaggregate eingesetzt werden, welche aufgrund ihrer Beanspruchungsart eine kompakte Kornform erzeugen. So sollte beispielsweise einem Prallbrecher der Vorzug gegenüber einem Backenbrecher gegeben werden.
- (2) Die zweite Möglichkeit besteht in einer Änderung der Korngröße. Nach Gleichung 18 bewirkt eine Zerkleinerung, welche die mittlere Partikelgröße  $d$  auf die Hälfte, ein Viertel oder ein Achtel reduziert, auch eine Verminderung des verwachsenen Anteils der Zielphase auf die Hälfte, ein Viertel bzw. ein Achtel.

Der Ableitung o. g. Zusammenhänge liegt die Annahme zugrunde, dass die Phasengrenzflächen keine Schwachstellen für einen bevorzugten Bruchflächenverlauf darstellen, es sich also um eine summative Zerkleinerung handelt.

Da unter diesen Voraussetzungen die Grenzfläche während der Zerkleinerung in etwa gleich bleibt, ergibt sich laut Löhr et al. [LÖHR95] das Gesamtvolumen  $V_z$  der Verbundkörner nach der Zerkleinerung auf eine mittlere Korngröße  $d_z$  zu

$$V_z = A_G d_z \quad (20)$$

mit:

$V_z$       Volumen der Verbundkörner nach der Zerkleinerung

$A_G$       messbare Grenzfläche

$d_z$       mittlere Korngröße nach der Zerkleinerung

In Bezug auf das Gesamtvolumen  $V$  vor der Zerkleinerung hat somit das freigelegte Material ein Volumen von  $V - V_z$ . Es ergibt sich also eine Freilegungs- oder Aufschlussrate  $L$  von

$$L = \frac{V - V_z}{V} = \frac{V - A_G d_z}{V} = 1 - \frac{A_G}{V} d_z \quad (21)$$

Wenn zusätzlich zu den o. g. Bedingungen in dem Verbundwerkstoff keine Durchdringung oder Verwachsung vorliegt und somit die Grenzfläche zwischen den Komponenten verhältnismäßig gering ist, kann eine Grenzflächenfaktor  $f_G$

$$f_G = \frac{V}{A_G} \quad (22)$$

abgeleitet werden, welcher die geometrische Charakterisierung des Verbundes darstellt.

Ein Gesteinskörnungskorn mit einer es umgebenden Schicht aus Zementstein lässt sich vereinfacht als eine sehr dünn beschichtete Kugel mit einem Durchmesser  $d$  betrachten. In diesem Fall gilt

$$f_G = \frac{\frac{\pi}{6} \cdot d^3}{\pi \cdot d^2} = \frac{d}{6} = 0,167 d \quad (23)$$

Dabei stellt  $d$  den Durchmesser des Gesteinskörnungspartikels dar.

Daraus ergibt sich bei einer Zerkleinerung auf eine mittlere Korngröße  $d_z$  eine Aufschlussrate von

$$L = 1 - \frac{d_z}{f_G} = 1 - \frac{6}{d} d_z \quad (24)$$

In gleicher Weise lässt sich nun auch bei einem bekannten Grenzflächenfaktor  $f_G$ , die notwendige mittlere Partikelgröße  $d_z$  ermitteln, auf welche zerkleinert werden muß, um eine bestimmte Freilegungsrate  $L$  zu erzielen.

$$d_z = f_G (1 - L) = \frac{d(1 - L)}{6} \quad (25)$$

Ausgehend von einem Festmörtel mit aus Normsand bestehender Gesteinskörnung, welcher eine mittlere Korngröße von etwa 0,8 mm aufweist, müsste man, um eine Freilegungsrate von 80 Vol.-% zu erreichen, auf eine mittlere Korngröße von etwa 27  $\mu\text{m}$  zerkleinern.

Wenn man für die Form des Gesteinskörnungskorns nicht eine Kugel sondern einen Würfel annimmt, ergibt sich, bezogen auf die Korngröße  $d$  einer Kugel gleichen Volumens

$$f_G = \frac{\frac{\pi}{6} d^3}{6 \sqrt[3]{\left(\frac{\pi}{6}\right)^2} d^2} = 0,134 d \quad (26)$$

Analog zu Gleichung (24) ergibt sich daraus eine Aufschlussrate von

$$L = 1 - \frac{d_z}{0,134 d} \quad (27)$$

In diesem Fall müsste o. g. Material auf eine mittlere kugeläquivalente Korngröße  $d_z$  von 21  $\mu\text{m}$  zerkleinert werden, um eine Freilegungsrate von 80 Vol.-% zu erzielen.

Unregelmäßigere Kornformen ergeben deutlich geringere Grenzflächenfaktoren. Beispielsweise weist ein Verbundsystem mit tetraedrischem Gesteinskörnungskorn, welches mit einer dünnen Zementsteinschicht umgeben ist, einen auf die Korngröße einer Kugel gleichen Volumens bezogenen Grenzflächenfaktor von

$$f_G = \frac{\frac{\pi}{6} d^3}{\sqrt{3} \sqrt[3]{72} d^2} = 0,073 d \quad (28)$$

auf. Daraus ergibt sich, dass eine Zerkleinerung auf eine kugeläquivalente Korngröße von 12  $\mu\text{m}$  notwendig ist, um eine Freilegungsrate von 80 Vol.-% zu erzielen.

Diese theoretischen Betrachtungen bestätigen o. g. Schlussfolgerungen, welche sich aus dem Theorem von Meloy et al. ergeben.

### ***Selektive Zerkleinerung von Beton und Mörtel***

Betone und Mörtel sind im Sinne der Verfahrenstechnik Verbundstoffe mit isotropem Gefüge. In diesem Fall sollte laut Schubert [SCHU03] zur Verbesserung des Aufschlusszustandes versucht

werden, Bruchverläufe längs der Verbindungsflächen durch Wahl geeigneter Beanspruchungsmechanismen zu fördern. Erfahrungen aus der Praxis zeigen jedoch, dass es mit den Methoden der klassischen Zerkleinerung selten gelingt, ein Versagen des Systems Gesteinskörnung-Zementstein in der Kontaktzone herbeizuführen. Eine möglich Ursache hierfür ist, dass es mit den üblicherweise verwendeten Zerkleinerungsaggregaten nur in sehr eingeschränktem Maße möglich ist, die Beanspruchungsintensität so zu dosieren, dass der Zementstein nicht zerstört wird. Weiterhin wird – besonders bei der Verwendung von Prallbrechern – die Energie extrem schnell und lokal begrenzt eingetragen, so dass ein gezielter Spannungsaufbau an den Korngrenzen verhindert wird.

In Bezug auf die Festigkeit und den Elastizitäts-Modul, welche die bei der Zerkleinerung wichtigsten Stoffeigenschaften sind, bestehen deutliche Unterschiede zwischen den Zementsteinen und den Gesteinskörnungen. In einem normalen Beton oder Mörtel übersteigt die Festigkeit der Gesteinskörnungen (i. d. R. Quarz, magmatische Gesteine, Kalkstein) die des Zementsteines. Das bedeutet, dass der Zementstein sich leichter zerkleinern lässt, als die Gesteinskörnung. Es findet eine selektive Zerkleinerung statt (Abbildung 4). Im Zerkleinerungsprodukt liegen dann neben den kleinen Zementsteinpartikeln größere Gesteinskörnungspartikel vor. Die dadurch entstehende Korngrößendifferenz nimmt dabei solange zu, solange die Beanspruchungen, die zur Zerkleinerung des Zementsteins benötigt werden, geringer sind als die, die zur Zerkleinerung der Gesteinskörnung benötigt werden.

Jedoch wird nach Stieß [STIE94] mit zunehmender Feinheit – also bei der Unterschreitung eines materialspezifischen Grenzwertes für das Volumen des zu zerkleinernden Korns – die integrale Energiebedingung für einen Bruch nicht mehr erfüllt. Ab dieser Grenzkorngröße ist eine weitere Zerkleinerung der kleinsten (Zementstein-)Partikel ohne die Hilfe von Mahlhilfsmitteln nicht mehr möglich. Die größeren (Gesteinskörnungs-)Partikel werden aber weiter zerkleinert. Das hat zur Folge, dass trotz sich weiter vergrößerndem Aufschluss, die Korngrößendifferenz zwischen Gesteinskörnung und Zementstein wieder abnimmt und somit eine Trennung schwieriger wird. Folglich geht es bei der Aufschlusszerkleinerung darum, ein optimales Verhältnis von mechanischem Aufschluss und Korngrößendifferenz, welche die Grundlage für die nachfolgende Trennung sein kann, zu finden.

### ***Trennung der aufgeschlossenen Komponenten***

Im konkreten Fall der Zementsteinanreicherung lässt sich der unmittelbare, von anderen Faktoren unabhängige Einfluss der Zerkleinerung auf den Zementsteingehalt in der angereicherten Probe nur sehr schwer quantifizieren, da diese immer nur die Vorbereitung für den sich anschließenden Trennschritt darstellt. So muss der Einfluss der Zerkleinerung immer in Verbindung mit der dazugehörige Trennmethode beurteilt werden.

Die Siebtrennung des aufgeschlossenen Betons ist ein Sortierprozess, also eine Trennung nach stofflichen Gesichtspunkten. Beim Sortieren wird in der Regel dem stofflichen Merkmal ein korrelierendes physikalisches Trennmerkmal zugeordnet.

Bei Betonen und Mörteln wird dem stofflichen Merkmal der sich unterscheidenden chemischen und mineralogischen Zusammensetzung von Zementstein und Gesteinskörnung das physikalische Merkmal einer unterschiedlichen Festigkeit zugeordnet. Durch die selektive Zerkleinerung wird dieses Merkmal in die ebenfalls physikalischen Merkmale der Korngröße oder der Dichte transformiert, das heisst stoffliche Unterschiede führen nach der Zerkleinerung zu verschiedenen Korngrößen bzw. lassen sich an unterschiedlichen Dichten erkennen. Eine anschließende Trennung des zerkleinerten Materials nach der Korngröße oder nach der Dichte sollte daher Fraktionen mit verschiedenen Gehalten an Zementstein und Gesteinskörnung hervorbringen.



## 6.3 Durchgeführte Arbeiten

### 6.3.1 Versuchsprogramm

Ziel der Anreicherung von Mörtel oder Beton ist es, den Prozess hinsichtlich eines möglichst vollständigem mechanischen Aufschlusses einerseits und der Schaffung und Bewahrung von Trennmerkmalen andererseits zu optimieren. Da eine wissenschaftliche Prognose des Ergebnisses wegen der großen Anzahl der Einflussfaktoren sehr aufwendig wäre, wurde empirisch vorgegangen. Um den experimentellen Versuchsaufwand zu begrenzen, wurden die Versuche zur Anreicherung in zwei Abschnitte unterteilt:

- (1) Die Untersuchungen im ersten Abschnitt dienten dem Zweck, den Einfluss der Zerkleinerung zu quantifizieren und eine passende Zerkleinerungskonfiguration zu bestimmen. Dies schloss sowohl die Auswahl eines geeigneten Zerkleinerungsaggregates als auch die Ermittlung der günstigsten Einstellungen dieses Aggregates ein. Für die Beurteilung des Anreicherungs Erfolges wurden alle zerkleinerten Proben durch Siebung bei einer Korngröße von 63  $\mu\text{m}$  getrennt.
- (2) Im zweiten Abschnitt wurde die Anreicherung hinsichtlich der Trennung optimiert. Dazu wurde Probematerial mit der im vorangegangenen Abschnitt festgelegten Zerkleinerungsmethode aufbereitet und dann mittels Siebung in verschiedene Kornfraktionen getrennt. Neben der Siebtrennung wurden auch alternative Methoden wie Sichtung und Dichtentrennung untersucht.

### 6.3.2 Verwendete Materialien

Als Material für die Versuche zum Einfluss der bei der Zerkleinerung auftretenden Beanspruchungen sowie zu Beurteilung der Windsichtung als alternativer Trennmethode wurde der in Abschnitt 5.3.5 charakterisierte Altbeton verwendet.

Als Ausgangsmaterial für die Versuche zum Einfluss der Trennung wurde eine Auswahl der in Abschnitt 5.3.3 charakterisierten Normmörtel verwendet. Es kamen 2 Portlandzemente, 2 Hochofenzemente, sowie ein Portlandhüttenzement und ein Portlandkalksteinzement zum Einsatz (Tabelle 4).

Tabelle 4: Zur Herstellung der Normmörtelprismen verwendete Zemente

Zement	Zementart
A 01	CEM I 32,5 R
A 02	CEM I 32,5 R –sd–
B 01	CEM II/A-S 42,5 R
B 03	CEM II/A-L 32,5 R
C 01	CEM III/A-S 32,5 NW/NA
C 02	CEM III/B-S 32,5 NW/HS/NA

Als Ausgangsmaterial für die Versuche zur Dichtentrennung mittels Schwimm-Sink-Scheidung diente – neben einem realen Mörtel und einem Abbruchbeton unbekannter Zusammensetzung – ein simulierter Mörtel, welcher durch das Mischen von labortechnisch hergestelltem Zementstein und Normsand gewonnen wurde. Der Vorteil dieser Simulation gegenüber realen Mörteln und Betonen besteht darin, dass keine Verwachsung zwischen den beiden Komponenten vorliegt. Das Mischungsverhältnis von Zementstein und Normsand betrug 1:4 Masseanteile.

### 6.3.3 Eingesetzte Zerkleinerungsverfahren

Für die Realisierung unterschiedlicher Beanspruchungsarten und -intensitäten kann auf eine Reihe von Zerkleinerungsmaschinen mit unterschiedlichen Wirkungsweisen zurückgegriffen werden. Bei der Auswahl der Maschinen wurden bewusst unterschiedliche Beanspruchungsarten und -intensitäten eingesetzt. So stehen beispielsweise den energieintensiven Prallzerkleinerungen in der Hammer- und der Schlagstiftmühle die „schonenden“ Methoden der Mörsermahlung und insbesondere der Autogenmahlung, bei denen Scherkräfte wirken, gegenüber. Die möglichen Beanspruchungsarten sowie die dazugehörigen Zerkleinerungsaggregate sind in Abbildung 6 dargestellt.

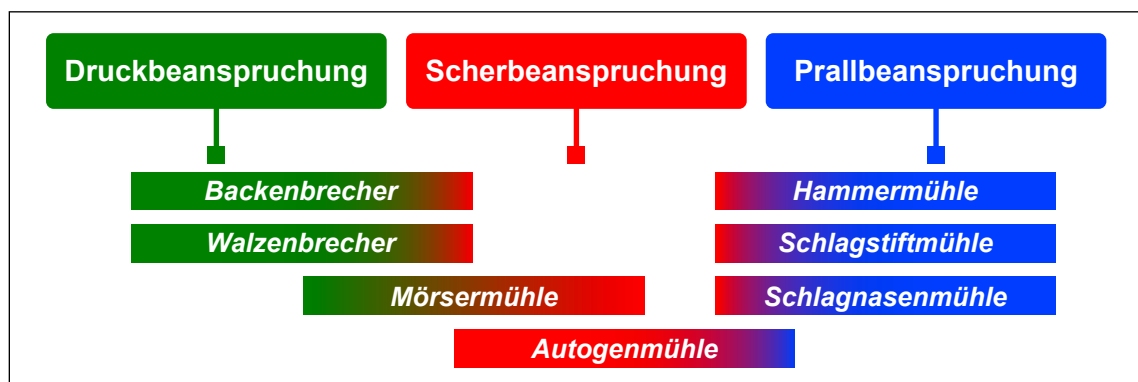


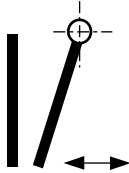
Abbildung 6: Beanspruchungsarten der Zerkleinerungsaggregate

Dabei gibt es sowohl bei den energieintensiven als auch bei den schonenden Methoden Argumente, die sowohl für als auch gegen eine Anreicherung sprechen:

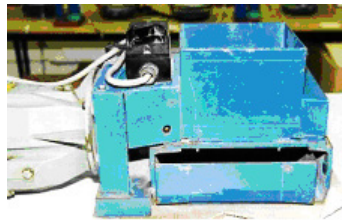
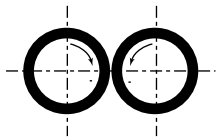
- Bei der Prallzerkleinerung tritt eine kurze, sehr intensive Beanspruchung auf. Dabei ist die Zeit für den Spannungsaufbau an den Schwachstellen im Gefüge, also dem Zementstein und der Kontaktzone Zementstein - Gesteinskörnung recht kurz, was oft zu einem Spannungsabbau durch Bruch der Gesteinskörnung führt. Dies ist zwar der mechanischen Trennung von Zementstein und Gesteinskörnung durch eine summativ Zerkleinerung nicht abträglich, verringert aber die Möglichkeit einer anschließenden Sortierung durch Klassierung, da die Korngrößenunterschiede zwischen Zementstein und Gesteinskörnung zu gering werden. Für die Prallzerkleinerung spricht, dass bei dieser Beanspruchungsart kompakte Kornformen entstehen, welche den Aufschluss bei einer summativen Zerkleinerung begünstigen, wie in 6.2 gezeigt wurde.
- Bei der Autogenmahlung ist die Gefahr einer Zerstörung der Gesteinskörnung durch einen Bruch relativ gering. Allerdings besteht die Möglichkeit, dass durch die Scherbeanspruchung nicht unerhebliche Materialmengen auch von der Oberfläche der Gesteinskörnungspartikel abgetragen werden und sich in den feinen Kornfraktionen anreichern, was wiederum eine Trennung erschwert.

Welcher Effekt bei der jeweiligen Methode überwiegt, lässt sich schwer abschätzen. Informationen darüber sollten die Aufbereitungsversuche liefern.

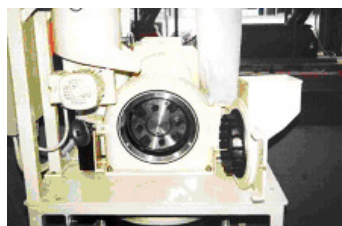
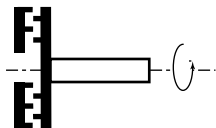
Die schematische Darstellung der Funktionsweise der für die Zerkleinerung verwendeten Brecher bzw. Mühlen und eine kurze Charakterisierung zeigt Abbildung 7. Der größte Teil der Maschinen arbeitet kontinuierlich mit Durchsätzen um 50 kg/h. Lediglich die Autogenmühle und die Mörsermühle werden diskontinuierlich betrieben.

**Backenbrecher**

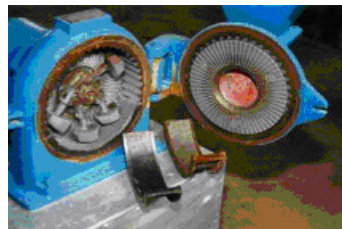
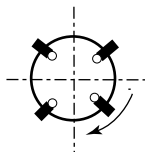
- Vorzerkleinerung mittelharter bis harter, spröder und hartzäher Materialien, wie Beton, Erze, Granit, Glas, Quarz, Klinker u.a.
- Aufgabekorngröße: bis 100 mm
- Produktkorngröße: ca. 0-2 mm.
- kontinuierlicher Betrieb
- Beanspruchungsart: Druck, (Scherung)

**Walzenbrecher**

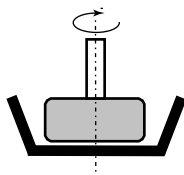
- Mittelzerkleinerung von mittelharten bis weichen nicht klebenden Materialien wie Kalkstein, Dolomit, Schlacken
- Aufgabekorngröße: bis 5 mm
- Produktkorngröße: ca. 0-2 mm
- kontinuierlicher Betrieb
- Beanspruchungsart: Druck, Scherung

**Schlagstift- / Schlagnasenmühle**

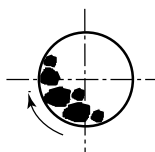
- Feinzerkleinerung von mittelharten bis weichen Materialien wie Kalkstein, Gips, Ziegelmateriale u.a.
- Aufgabekorngröße: bis 10 mm
- Produktkorngröße: abhängig von Lochweite des eingesetzten Siebbleches 0,5 bis 4 mm
- kontinuierlicher Betrieb
- Beanspruchungsart: Prall

**Hammermühle**

- Feinzerkleinerung von mittelharten bis weichen Materialien wie Gips, Tonstein, Mergelstein
- Aufgabekorngröße: bis 20 mm
- Produktkorngröße: bis 0-2 mm
- kontinuierlicher Betrieb
- Beanspruchungsart: Prall

**Mörsermühle**

- Zerkleinerung von trockenen oder nassen, organischen und anorganischen Proben, wie Gips, Kalk, Klinker, Sand, Zement, Schamotte und Glas
- zerkleinert Chargen bis max. 300 ml
- Aufgabekorngröße: bis 10 mm
- Produktkorngröße = f (Behandlungsdauer)
- Beanspruchungsart: Druck, Scherung

**Autogenmühle**

- Feinzerkleinerung von harten bis mittelharten Materialien
- Naß- oder Trockenmahlung
- Aufgabekorngröße: bis 4 mm
- Produktkorngröße = f (Behandlungsdauer)
- Maximale Mahlgutfüllung: 5 kg
- Beanspruchungsart: Scherung, (Druck)

Abbildung 7: Beanspruchungsarten der Zerkleinerungsaggregate

Es kann davon ausgegangen werden, dass die Beanspruchung nicht nur vom Zerkleinerungsprinzip abhängt, sondern auch von den Zerkleinerungsparametern. Deshalb wurde bei den weiteren Versuchen im Laborbackenbrecher die Spaltweite sowie bei der Mörser- und Autogenmahlung die Mahldauer variiert.

#### 6.3.4 Eingesetzte Trennungverfahren

Als Referenzverfahren wurde die Siebtrennung eingesetzt. Alternativ dazu wurden auch Trennmethoden, welche die Korndichte bzw. der Kornmasse als Trennmerkmal nutzen, hinsichtlich ihrer Leistungsfähigkeit bei der Zementsteinanreicherung untersucht. Es wurden eine Schwimm-Sink-Trennung mit einer in ihrer Dichte einstellbaren Schwerflüssigkeit sowie eine Stromklassierung in einem Kanalaradsichter eingesetzt.

##### *Siebtrennung*

Das Ausgangsmaterial wurde in einem Laborbackenbrecher bei einer Spaltweite von 1 mm zerkleinert und danach mittels Vibrationssiebung getrennt. Dabei kamen Siebe von 63  $\mu\text{m}$ , 90  $\mu\text{m}$  und 250  $\mu\text{m}$  Maschenweite zum Einsatz. Die Siebdauer betrug 15 Minuten.

##### *Trennung mittels Schwimm-Sink-Scheidung*

Bei der Dichtentrennung wird die Tatsache genutzt, dass der Auftrieb eines Körpers in einer Flüssigkeit nur von seinem Volumen sowie von der Dichte der Flüssigkeit abhängt. Wenn zwei Körper ein identisches Volumen aufweisen, ist ihr Verhalten in einer Schwerflüssigkeit („aufschwimmen“ oder absinken) nur noch von ihrer Gewichtskraft, also ihrer Masse abhängig. Es ergibt sich somit eine direkte Abhängigkeit von der Kornrohichte.

Deshalb ist es möglich, Zweistoffgemische mit deutlichen Dichteunterschieden mittels Schwerflüssigkeiten zu trennen, deren Dichte zwischen denen der beiden Stoffkomponenten eingestellt wird. Für einen Beton mit Kiesgesteinskörnung ergibt sich ein „Trenndichtebereich“ zwischen der Dichte des Zementsteins (ca. 1,8  $\text{g/cm}^3$ ) und der Dichte der Kiesgesteinskörnung (ca. 2,6  $\text{g/cm}^3$ ).

##### *Trennung mittels Windsichtung*

Bei der Sichtung findet eine Trennung nach Dichte nur unter der Voraussetzung statt, dass die Kornfraktion des Aufgabegutes eng genug ist und somit alle Körner eine annähernd gleiche Korngröße aufweisen. Die Trennung wurde mit einem Labor-Kanalaradsichter durchgeführt. Das Probenmaterial wurde in einem Laborbackenbrecher mit einer Spaltweite von 1 mm vorzerkleinert. Die Sichterzahl wurde im Bereich zwischen 3.000  $\text{min}^{-1}$  und 20.000  $\text{min}^{-1}$  mit einer Schrittweite von 1.000  $\text{min}^{-1}$  variiert.

### 6.4 Beurteilung der Zerkleinerung und des Anreicherungsfolges

Zur Beurteilung des Zerkleinerungsergebnisses wurden für die Zerkleinerungsprodukte, die in den verschiedenen Brechern und Mühlen hergestellt wurden, zunächst die Korngrößenverteilungen entsprechend Abschnitt 5.2.7 ermittelt.

Als primärer Indikator für die erzielte Anreicherung diente der HCl-unlösliche Rückstand. Er wurde mit dem in Abschnitt 5.2.3 beschriebenen Verfahren bestimmt und repräsentiert bei in Salzsäure unlöslichen Gesteinskörnungen den Gesteinskörnungsanteil in der Probe.

## 6.5 Ergebnisse der Anreicherungsversuche

### 6.5.1 Einfluss der Zerkleinerung

#### *Korngrößenverteilungen*

Abbildung 8 zeigt die korngrößenspezifischen Volumenanteile der mit den kontinuierlich arbeitenden Zerkleinerungsaggregaten zerkleinerten Proben.

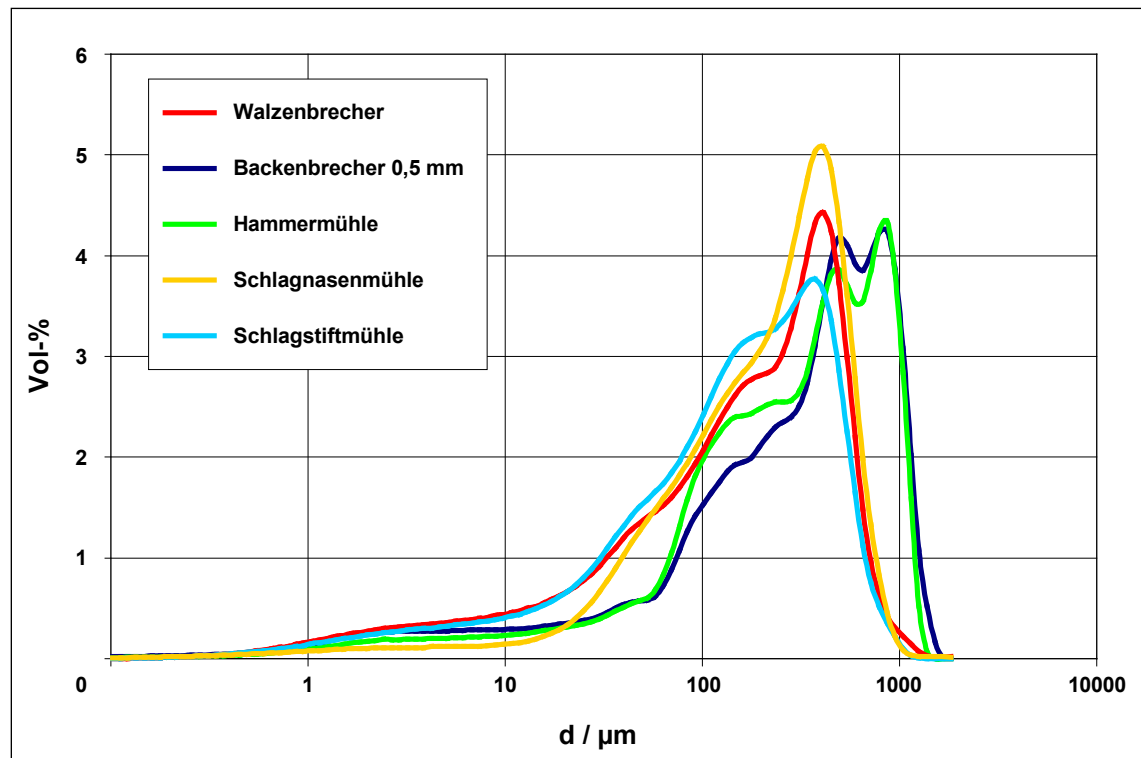


Abbildung 8: Volumenanteile der Zerkleinerungsprodukte der kontinuierlich arbeitenden Zerkleinerungsaggregate in Abhängigkeit von der Korngröße

Wie sich erkennen lässt, bilden sich lediglich in der Hammermühle und im Backenbrecher multimodale Korngrößenverteilungen aus. Die Lage dieser lokalen Maxima im Bereich zwischen 500 und 900 µm ist nicht mit der Lage der Maxima der Verteilungen der in Walzenbrecher, Schlagnasen- und Schlagstiftmühle erzeugten Produkte identisch, welche im Bereich von etwa 400 µm liegen. Weiterhin fällt der vergleichsweise hohe Volumenanteil der in Walzenbrecher, Schlagnasenmühle und Schlagstiftmühle entstandenen Zerkleinerungsprodukte im Korngrößenbereich von etwa 10 bis etwa 60 µm auf.

Abbildung 9 zeigt die korngrößenspezifischen Volumenanteile der Proben, welche in den im Chargenbetrieb arbeitenden Zerkleinerungsaggregaten aufbereitet wurden.

Bei allen drei Proben tritt ein deutlicher Anstieg der Volumenanteile oberhalb einer Korngröße von 50 µm auf. Dabei liefern die in der Mörsermühle zerkleinerten Proben insgesamt ein feineres Material als die mittels Autogenmahlung zerkleinerte Probe. Die Nassmahlung in der Mörsermühle zeigt ein Maximum bei etwa 100 µm, während das Maximum bei der Trockemahlung erst bei einer Korngröße von etwa 250 µm auftritt.

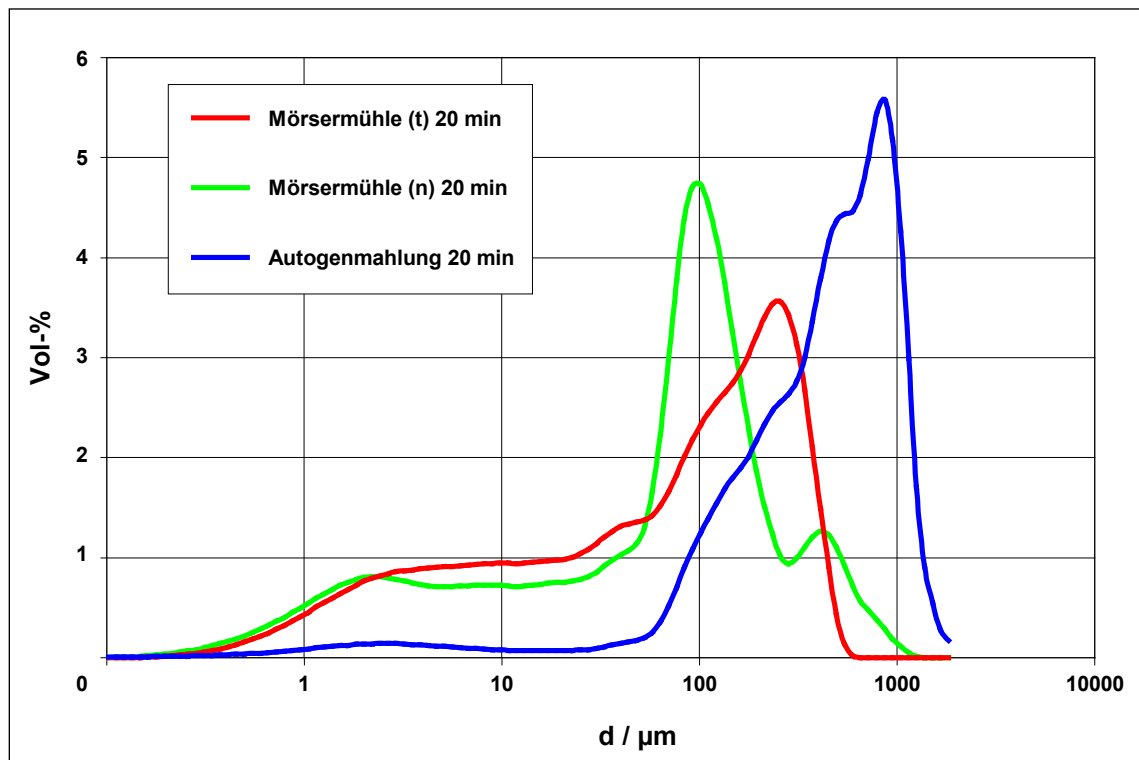


Abbildung 9: Volumenanteile der Zerkleinerungsprodukte der im Chargenbetrieb arbeitenden Zerkleinerungsaggregate in Abhängigkeit von der Korngröße

Beim Backenbrecher wurde zusätzlich die Weite des Austragsspaltes variiert. Dabei wurde mit abnehmender Spaltweite ein Trend zur Bimodalität sichtbar. Insgesamt wird deutlich, dass im Korngrößenbereich  $< 60 \mu\text{m}$  bei der Zerkleinerung mit einer Spaltweite von 2 mm etwas weniger Material vorhanden ist als bei Spaltweiten von 1 bzw. 0,5 mm.

Bei der Autogenmahlung wurde die Mahldauer im Bereich von 20 bis 120 Minuten variiert. Eine systematische Abhängigkeit der Korngrößenverteilungen von der Mahldauer lässt sich allerdings nicht nachweisen. Offenbar wurde hier die Zerkleinerung von Agglomerationsprozessen überlagert.

Die Zerkleinerungsprodukte der Mörsermühle weisen mit zunehmender Mahldauer größere Feinheiten auf. Daneben erzeugte die Nassmahlung ebenfalls feinere Produkte als die Trockenmahlung. Während davon ausgegangen werden kann, dass dieses Verhalten auf eine größere Agglomerationsneigung in der trocken gemahlenen Probe zurückzuführen ist, ist die Ursache dafür, dass bei der Nassmahlung ab einer Dauer von 40 Minuten der Kornanteil  $< 60 \mu\text{m}$  stark ansteigt, möglicherweise eine Zerstörung der Gesteinskörnung.

Einen Vergleich der Korngrößenverteilungen, welche durch Variation der Behandlungsparameter bei der Zerkleinerung mittels Backenbrecher, Mörsermühle sowie bei der Autogenmahlung erzeugt wurden, zeigt Anhang 7.

### **Zementstein- und Gesteinskörnungsgehalte**

Zur endgültigen Beurteilung des Einflusses der Zerkleinerung wurden die Zementstein- und Gesteinskörnungsgehalte der mittels Siebtrennung gewonnenen Kornfraktion  $< 63 \mu\text{m}$  ermittelt. Wie Abbildung 10 zeigt, sind bei den ermittelten Gesteinskörnungsgehalten sowie die sich dar-

aus ergebenden Zementsteingehalten deutliche Unterschiede zwischen den mit unterschiedlichen Zerkleinerungsmethoden hergestellten Proben erkennbar.

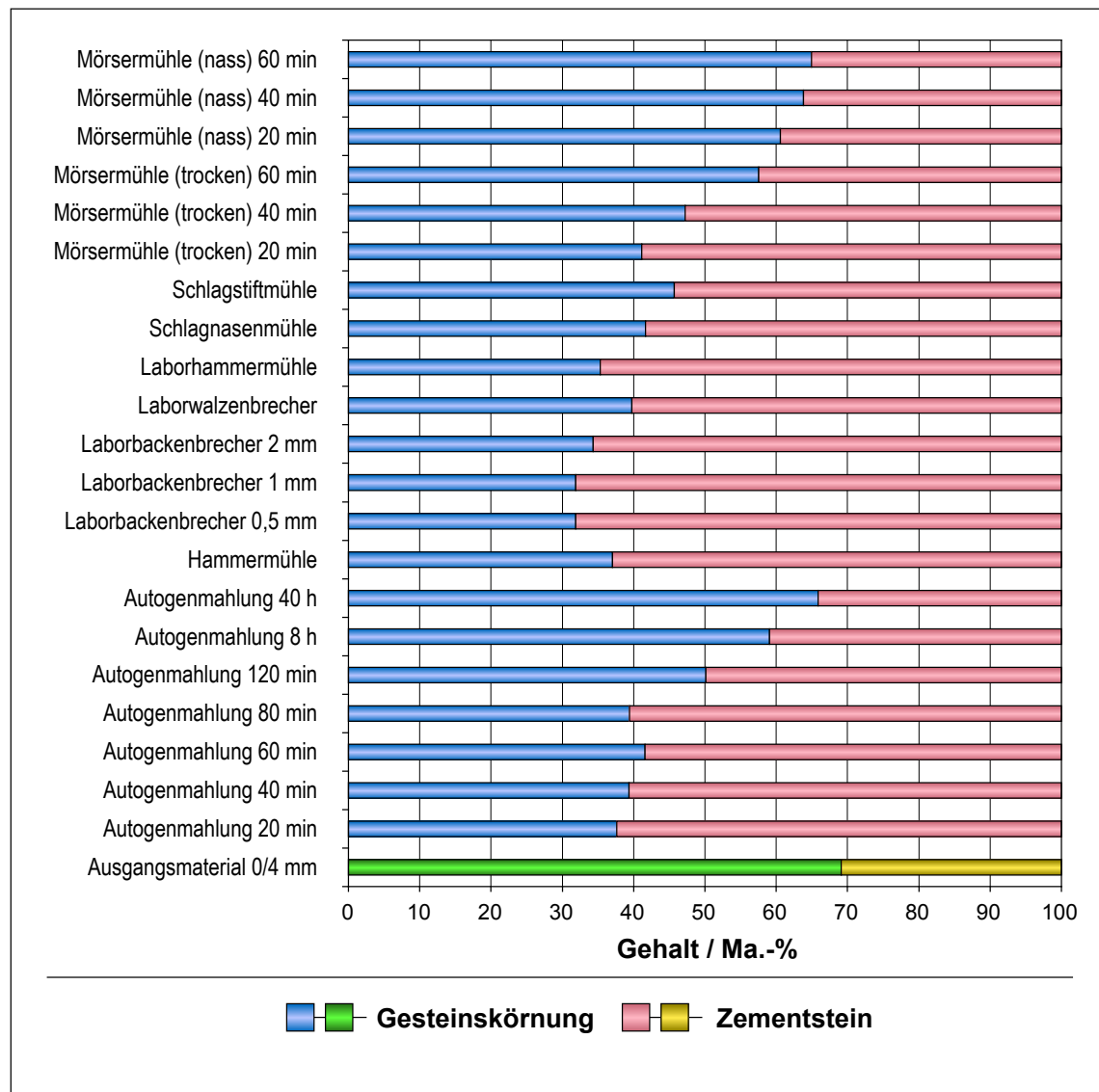


Abbildung 10: Gesteinskörnungs- und Zementsteingehalte als Maß für den Anreicherungs-erfolg für die verschiedenen Zerkleinerungsmethoden

Bezüglich des Anreicherungs-erfolges konnte folgende Reihenfolge ermittelt werden:

- Die besten Ergebnisse lieferte mit Zementsteingehalten von ca. 68 Ma.-% gegenüber 35 Ma.-% im Ausgangsmaterial die Zerkleinerung im Laborbackenbrecher, wobei eine Spaltweite von 0,5 bis 1 mm als optimal angesehen werden kann.
- Ebenfalls deutliche Anreicherungs-effekte mit Zementsteingehalten über 60 Ma.-% zeigen die Zerkleinerung in der Hammermühle, im Laborwalzenbrecher und die kurze Autogenmahlung (20-40 min). Bei zunehmender Mahldauer in der Autogenmühle nimmt der Anreicherungs-effekt stark ab.



- Anreicherungsresultate von 58 und 59 Ma.-% Zementsteinanteil wurden mit einer Zerkleinerung mittels Schlagnasenmühle bzw. mit der kurzen Trockenmahlung in der Mörsermühle erzielt. Die letztgenannte Zerkleinerungsmethode zeigt – analog zur Autogenmahlung – mit zunehmender Mahldauer eine deutliche Verschlechterung der Ergebnisse.
- Nur mäßige Zementsteingehalte (54 Ma.-%) wurden durch eine Zerkleinerung in der Schlagstiftmühle erreicht.
- Die Nassmahlung in der Mörsermühle erbrachte mit Zementsteingehalten von unter 40 Ma.-% das schlechteste Resultat aller untersuchten Zerkleinerungsmethoden.

Die Ergebnisse der Zerkleinerungsversuche korrespondieren dahingehend mit den Korngrößenanalysen, dass im Allgemeinen multimodale Korngrößenverteilungen auf Anreicherungseffekte in bestimmten Korngrößenbereichen hindeuten. Diese traten hauptsächlich beim Backenbrecher und bei der Hammermühle auf, welche hinsichtlich der Zementsteinanreicherung gute Ergebnisse hervorbrachten. Auch bei der Zerkleinerung mittels Autogenmahlung traten bei kurzen Behandlungszeiten von 20 und 40 min bimodalen Korngrößenverteilungen auf. Auch bei diesen Proben wurden mit Zementsteingehalten von 62 bzw. 61 Ma.-% gute Anreicherungsresultate erzielt.

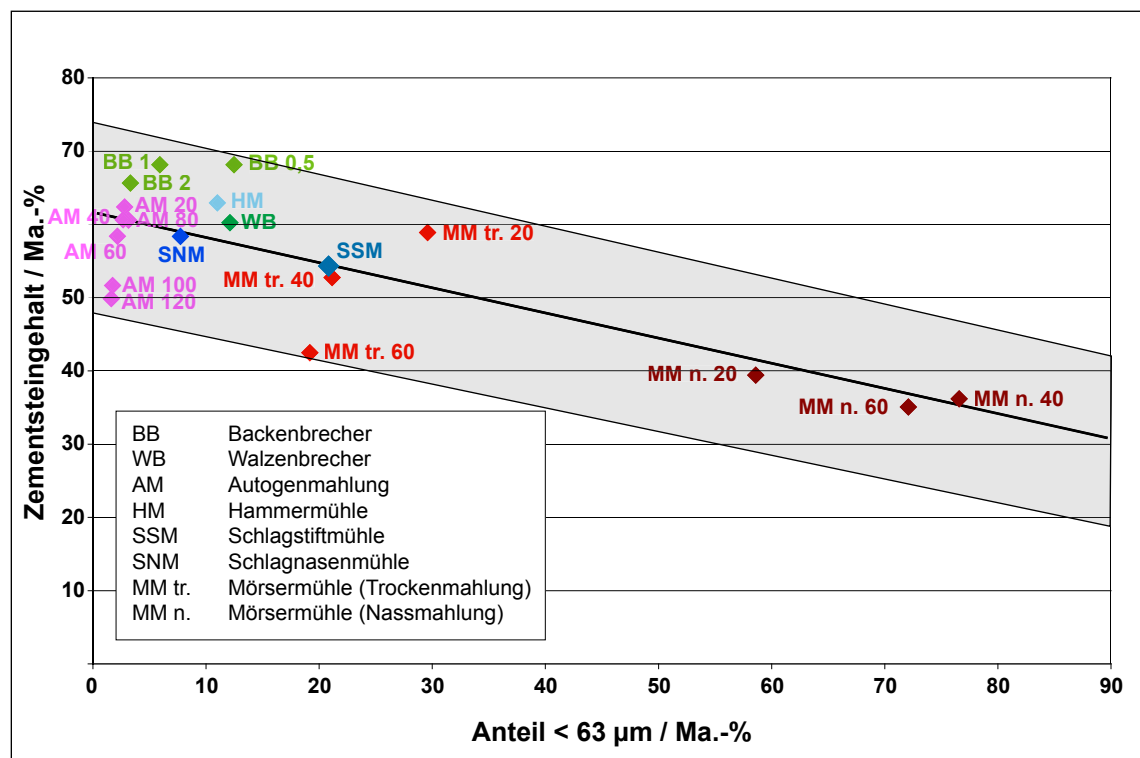


Abbildung 11: Zusammenhang zwischen dem Anteil der Fraktion < 63 µm an der gesamten zerkleinerten Probe und dem Zementsteingehalt der Fraktion < 63 µm

In Abbildung 11 ist der Zusammenhang zwischen dem Anteil der Kornfraktion < 63 µm an der gesamten zerkleinerten Probe und dem Zementsteingehalt dieser Fraktion dargestellt. Diese Abhängigkeit kann als Maß für die Effektivität der Anreicherung interpretiert werden. Es fällt auf, dass die Proben aus Backenbrecher (BB 0,5, BB 1, BB 2), Hammermühle (HM), Walzenbrecher (WB) und Autogenmühle (AM 20, AM 40), welche hinsichtlich der Zementsteingehalten die besten Anreicherungsresultate erzielten, die geringsten Anteile < 63 µm aufwiesen. Diese



Tatsache deutet darauf hin, dass das Ziel einer für die Anreicherung optimalen Zerkleinerung nicht in einem maximalen Aufschluss, sondern in der Schaffung von Trennmerkmalen, d. h. Korngrößenunterschieden bestehen sollte.

Die kurze Trockenmahlung (MM tr. 20) in der Mörsermühle hat bei akzeptablen Anreicherungs-ergebnissen den Vorteil, einer hohen Anreicherungseffektivität, also einer hohen Ausbeute an angereichertem Zementstein, was sich bei einer geringen verfügbaren Probenmenge als nützlich erweisen kann.

### 6.5.2 Einfluss der Trennung

Um den Trennerfolg zu quantifizieren, wurde an den bei Siebschnitten von 63  $\mu\text{m}$ , 90  $\mu\text{m}$  und 250  $\mu\text{m}$  abgetrennten Feinfraktionen sowie am Ausgangsmörtel der HCl-unlösliche Rückstand bestimmt, welcher die Restgesteinskörnung charakterisiert (Abbildung 12).

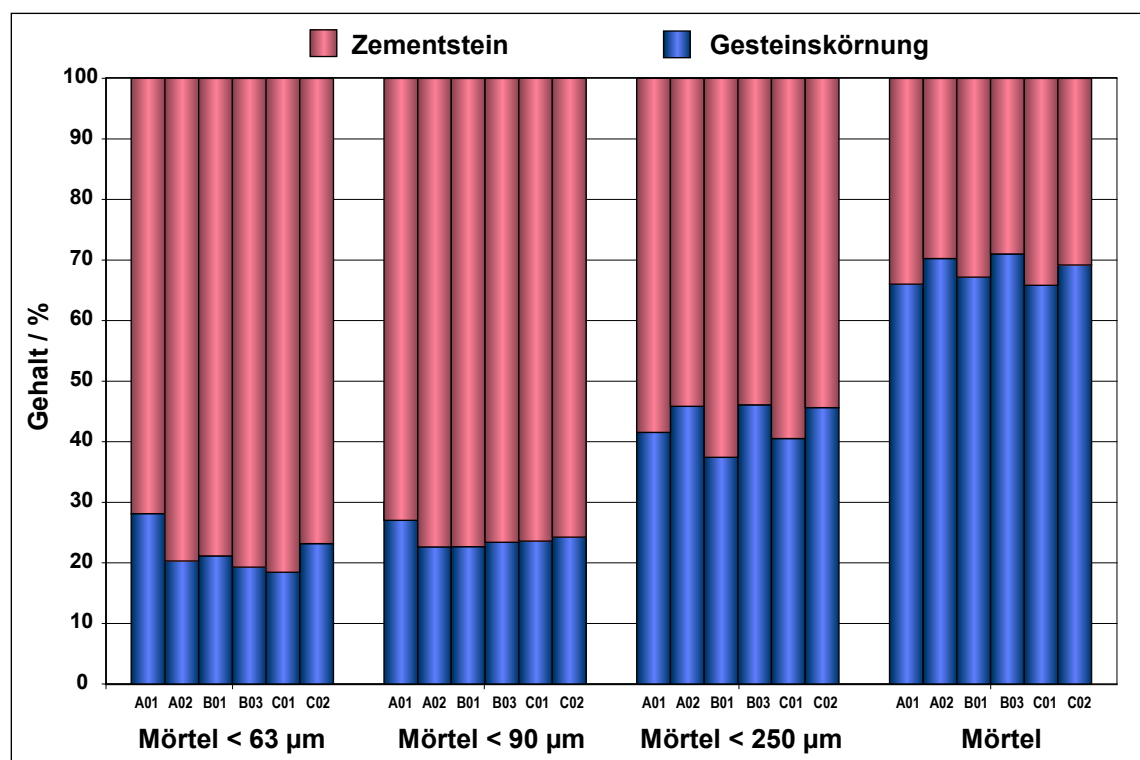


Abbildung 12: Zementstein- und Zuschlaggehalte der bei 63  $\mu\text{m}$ , 90  $\mu\text{m}$  und 250  $\mu\text{m}$  abgetrennten Feinfraktionen sowie der unangereicherten Mörtel

Um den Anreicherungseffekt zu verdeutlichen, wurde neben der Zusammensetzung der abgetrennten Feinfraktionen auch die Zusammensetzung der unangereicherten Mörtel dargestellt. Es lässt sich deutlich erkennen, dass eine Anreicherung erfolgte. Des Weiteren nimmt der Anreicherungseffekt mit kleiner werdender Trennkorngröße zu. Die Unterschiede in der Anreicherung bei Trennungen bei 63 und 90  $\mu\text{m}$  sind jedoch nur noch sehr gering. Die hier aufgezeigten Zusammenhänge treffen auf alle untersuchten Zementarten zu.

### 6.5.3 Alternative Trennmethoden

#### *Trennung mittels Schwimm-Sink-Scheidung*

Voraussetzung für diese Trennmethode ist – neben den Dichteunterschieden der zu trennenden Komponenten als Trennmerkmal – die Verfügbarkeit einer geeigneten Schwerflüssigkeit. Nach umfangreichen Recherchen [KOHL98; MÜLL64] fiel die Wahl auf eine Natrium-Polywolframat-Lösung ( $3 \text{ NaWO}_4 \cdot 9 \text{ WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), welche bisher in der Gesteinsanalyse [NEY86] Anwendung fand. Mit Natrium-Polywolframat lassen sich Lösungsdichten bis  $3,1 \text{ g/cm}^3$  erzielen.

Als Apparatur zur Dichtentrennung wurde ein Scheidetrichter verwendet. Die Schwerlösung wurde auf eine Dichte von 2,25 bis  $2,40 \text{ g/cm}^3$  eingestellt.

In Vorversuchen [SCHR00] zeigte sich, dass prinzipiell mit dieser Methode eine nahezu vollständige Trennung möglich ist. Nach einer Trennung von simulierten Mörteln – also einem Material, in welchem die Komponenten nicht miteinander verwachsen sind – wurden im Leichtgut in etwa die gleichen HCl-unlöslichen Rückstände gemessen wie in der Zementstein-Komponente der Ausgangsmaterialien. Auch an realen Betonen und Mörteln wurden durch eine Dichtentrennung der Kornfraktionen  $> 250 \mu\text{m}$  Zementsteingehalte von über 70 Ma.-% erzielt.

Die Methode erwies sich für die Trennung von Zementstein und Quarz-Gesteinskörnung dennoch als nicht praktikabel, da besonders in den zementsteinreichen feinen Kornfraktionen  $< 250 \mu\text{m}$  die Körner während des Trennvorganges verklebten und somit kein Trenneffekt beobachtet werden konnte. Des Weiteren fiel bei allen Trennversuchen, bei denen Zementstein im Probenmaterial enthalten war ein weißes Salz aus, welches röntgenografisch als eine Calcium-Wolframat-Verbindung identifiziert wurde. Offensichtlich hat bei diesen Proben das Natrium-Polywolframat in der Schwerlösung mit dem Portlandit  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  des Zementsteins reagiert, was neben der Veränderung der Dichte auch eine Änderung der chemischen Zusammensetzung des Zementsteins bewirkt.

#### *Trennung mittels Sichtung*

Die Beurteilung des Anreicherungs Erfolges erfolgte parallel am Sichtergrobgut und am Sichterfeingut im Vergleich zum Aufgabematerial. Es wurden die Glühverluste bei  $1000^\circ\text{C}$  und die HCl-unlöslichen Rückstände bestimmt. Wie Abbildung 13 erkennen lässt, wurden die hinsichtlich der Zementsteinanreicherung günstigsten Ergebnisse mit Sichter-drehzahlen von  $6.000 \text{ min}^{-1}$  bzw.  $7.000 \text{ min}^{-1}$  erzielt. Hier konnten die Zementsteingehalte von ca. 30 Ma.-% im Aufgabegut auf ca. 60 Ma.-% im Sichterfeingut erhöht werden.

Die ermittelten Werte für die Glühverluste korrelieren mit den Werten für die HCl-unlöslichen Rückstände. Hier betragen die Maximalwerte 17,6 Ma.-% bei  $6.000 \text{ min}^{-1}$  und 17,8 Ma.-% bei  $7.000 \text{ min}^{-1}$ .

Die Effektivität der Trennmethode ist an Abbildung 14, welche die bei der Sichtung in Abhängigkeit von der Sichter-drehzahl erhaltenen Massenanteile an Leicht- und Schwergut zeigt, ablesbar. Wie sich erkennen lässt, führt eine Erhöhung der Sichter-drehzahl von  $3000 \text{ min}^{-1}$  auf  $7000 \text{ min}^{-1}$  zu einer merklichen Verringerung des Feinkornanteils von 18,8 auf 8,0 Ma.-% und einer entsprechenden Vergrößerung des Grobgutanteils von 79,7 auf 89,6 Ma.-%. Eine weitere Erhöhung der Drehzahl bewirkt nur noch geringfügige Veränderungen. Der maximale Grobgutanteil wurde mit 90,7 Ma.-% bei einer Drehzahl von  $11.000 \text{ min}^{-1}$  erreicht.

Besonders bei hohen Sichter-drehzahlen traten zum Teil erhebliche Materialverluste auf ( $7,44 \text{ Ma.-%}$  bei  $18.000 \text{ min}^{-1}$ ). Diese sind auf den Austrag von Feingut mit dem Luftstrom zurückzuführen. Entsprechend wurden auch im Drehzahlbereich von  $17.000$ - $19.000 \text{ min}^{-1}$  die geringsten Feingutanteile gemessen ( $3,2 \text{ Ma.-%}$  bei  $17.000 \text{ min}^{-1}$ ).

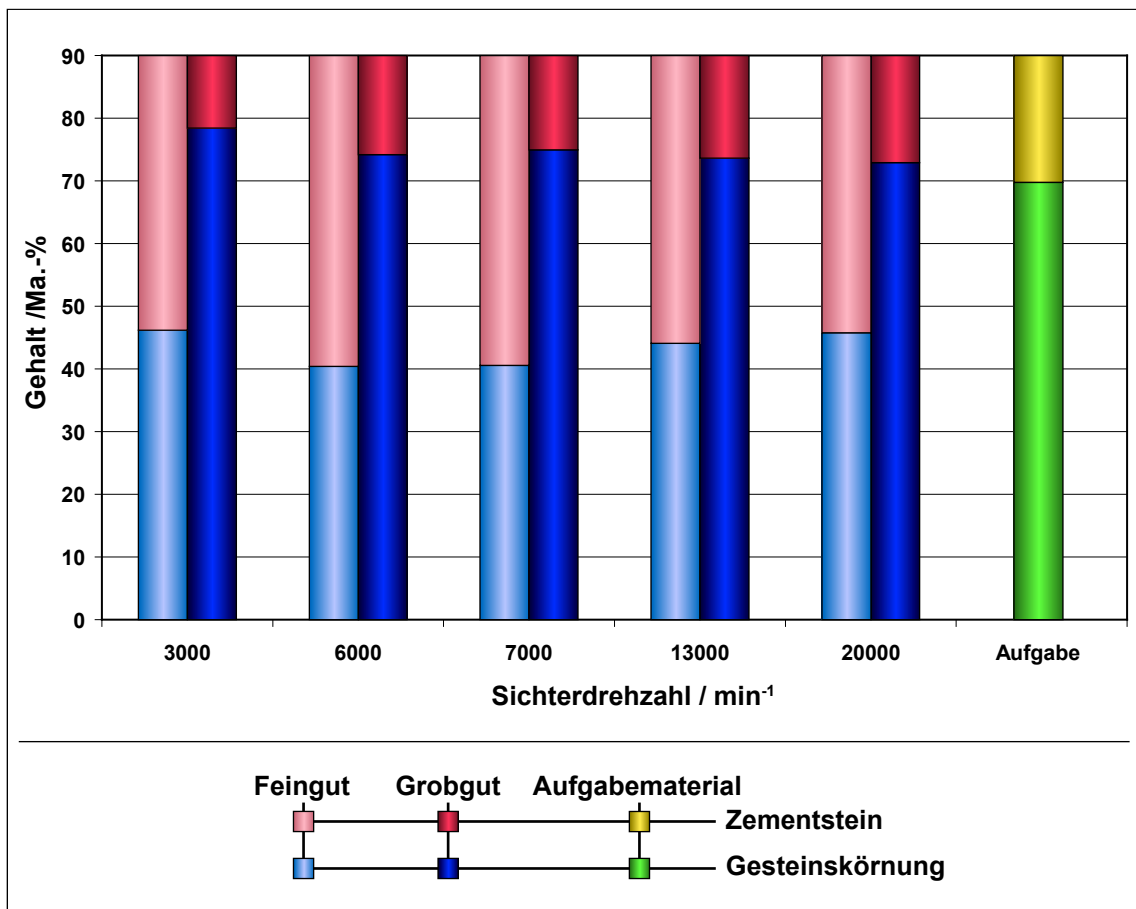


Abbildung 13: HCl-unlösliche Rückstände von Aufgabegut sowie Feingut und Grobgut bei verschiedenen Sichterzahlen

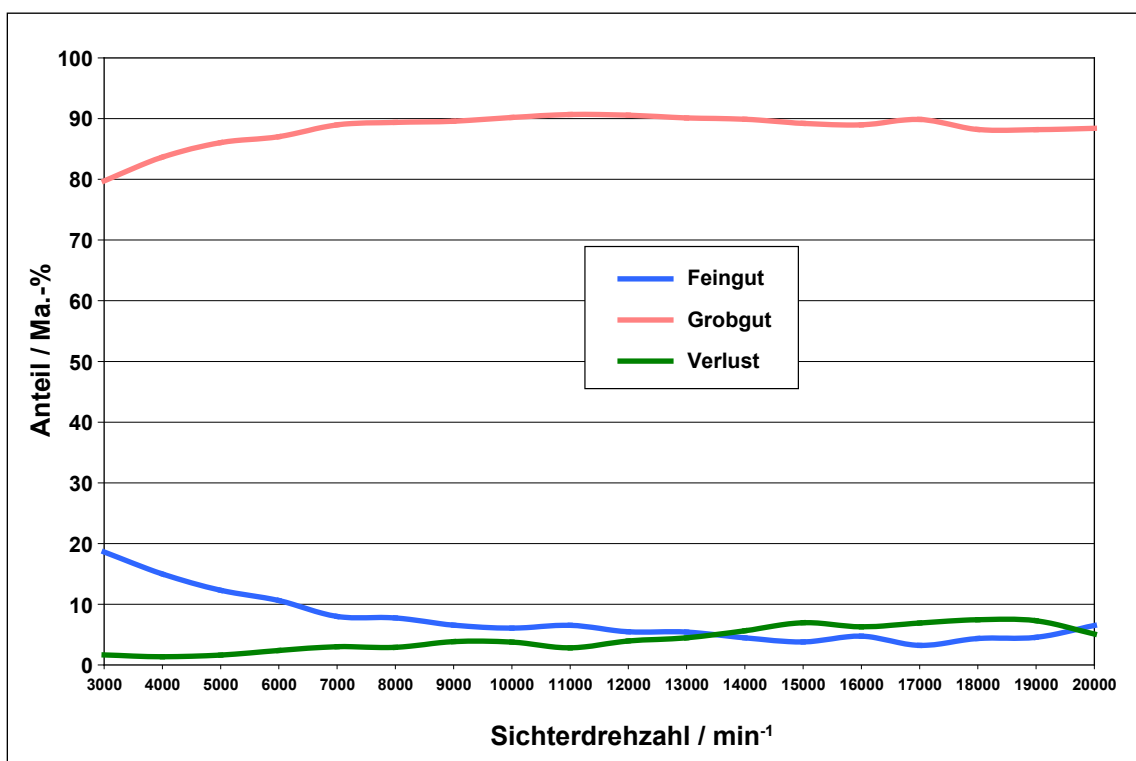


Abbildung 14: Massenanteile für Grobgut, Feingut und Verlust bei der Sichtung mittels Laborsichter in Abhängigkeit von der Sichterzahl

Es muss angemerkt werden, dass bei einer gebrochenen Beton- oder Mörtelprobe eine ausgeprägte Korrelation zwischen der Kornmasse, die bei der Sichtung das Trennkriterium darstellt, und der Kornrohddichte, welche das relevante Unterscheidungsmerkmal zwischen Normalzuschlägen und Zementstein darstellt, *nicht* gegeben ist. Den Zusammenhang zwischen Kornmasse und Kornvolumen beschreibt die Gleichung

$$m = \rho \cdot V \quad (29)$$

Nimmt man für die Kornform die Kugelform an, so ergibt sich daraus

$$m = \rho \cdot \frac{\pi \cdot d^3}{6} \quad (30)$$

Somit ergibt sich eine Abhängigkeit der Kornmasse sowohl von der Korndichte, welche von dem jeweiligen Verhältnis von Zementstein und Gesteinskörnung bestimmt wird und somit von Korn zu Korn variiert, als auch von der Korngröße, welche in einem gebrochenen Beton oder Mörtel ebenfalls nicht konstant ist. Deshalb kann ein großes Korn mit einem hohen Zementsteinanteil und somit einer niedrigen Kornrohddichte die gleiche Masse aufweisen wie ein kleines Korn mit entsprechend geringem Zementsteinanteil und somit hoher Kornrohddichte.

Um die Korngröße nahezu konstant zu halten, sollte das Ausgangsmaterial deshalb vor der Sichtung in sehr engen Grenzen – zum Beispiel durch eine Vorsiebung – fraktioniert und danach die einzelnen Kornfraktionen separat gesichtet werden.

Da das vorgebrochene Ausgangsmaterial mit 0-1 mm bereits ein relativ enges Kornband aufwies, wurde der gesamte Korngrößenbereich dem Sichter als Aufgabegut zugeführt, eine weitere Vorfraktionierung wurde nicht angewendet.

## 6.6 Schlussfolgerungen

Als Ergebnis der Aufbereitungsversuche lässt sich folgendes festhalten:

- Um den Zementstein in den feinen Kornfraktionen anzureichern ist eine Zerkleinerung in einem Laborbackenbrecher bei einer Spaltweite von 0,5-1 mm zu favorisieren. Eine Alternative stellt eine Prallzerkleinerung dar. Besonders die Hammermühle zeigte hier recht gute Anreicherungsresultate.
- Ebenfalls gute Anreicherungsresultate konnten nach einer kurzen Autogenmahlung (20-40 min) und nach einer Zerkleinerung in einem Laborwalzenbrecher erzielt werden.
- Wenn neben dem Ziel einer maximalen Anreicherung der Zementsteinmatrix die Notwendigkeit besteht, aus einer gegebenen Probenmenge möglichst viel Zementstein zu extrahieren – z. B. wenn nur eine geringe Probenmenge zur Verfügung steht – stellt eine kurze Mahlung in einer Mörsermühle eine Alternative dar, da bei dieser Zerkleinerungsmethode – bei guter Anreicherung – die Effektivität besonders hoch war. Wenn genügend Probemenge zur Verfügung steht, ist jedoch die Zerkleinerung in der Mörsermühle wegen des geringen Durchsatzes weniger geeignet.

- Sowohl bei der Autogenmahlung als auch bei der Mahlung in der Mörsermühle verschlechtert sich das Anreicherungsresultat mit zunehmender Mahldauer drastisch, was sich durch eine Zerstörung der Gesteinskörnung erklären lässt.
- Der Anreicherungsresultat nimmt mit kleiner werdender Trennkorngröße signifikant zu. Die Siebtrennung sollte demnach mindestens bei 63  $\mu\text{m}$  erfolgen. Kleinere Korngrößen (z. B. 40  $\mu\text{m}$ ) wären denkbar, sind aber mit einem erhöhten Aufwand verbunden, ohne dass die Anreicherung deutlich verbessert werden kann. U. U. lässt eine Nasssiebung weitere Verbesserungen zu, wobei aber in Kauf genommen werden muss, dass in diesem Fall die für weitere Analysen gewonnene Materialmenge (Feingut) noch geringer ist.
- Von den alternativ untersuchten Trennmethoden musste die Dichtentrennung mittels Natrium-Polywolframat-Lösung für die Zementsteinanreicherung verworfen werden, da hierbei technische Probleme auftraten. Daneben konnten Reaktionen zwischen den Calcium-Ionen des Zementsteins und der Schwerflüssigkeit nachgewiesen werden, welche sowohl zu einer chemischen Veränderung der Zementsteins als auch der Veränderung der Zusammensetzung und damit der Dichte der Schwerflüssigkeit führten.
- Durch eine Trennung mittels Sichtung konnten keine besseren Anreicherungsresultate als durch die Siebtrennung erzielt werden.

Im Ergebnis der Untersuchungen zur Anreicherung der Zementsteinmatrix wurde die Zerkleinerung in einem Laborbackenbrecher bei einer Spaltweite von 0,5 bis 1 mm und eine anschließende Trockensiebung bei 63  $\mu\text{m}$  als praktikable Methode für die weiteren Versuche gewählt. Die Ausbeute an der zementsteinreichen Fraktion < 63  $\mu\text{m}$  beträgt bei dieser Aufbereitungskombination etwa 10 Ma.-%. Bei einer benötigten Probenmenge von ca. 50 bis 100 g müssen also 500 bis 1000 g Beton bzw. Mörtel aufbereitet werden.

## 7 PHASENUMWANDLUNGEN BEI DER THERMISCHEN BEHANDLUNG VON ZEMENTSTEINEN

---

### 7.1 Theoretische Aspekte des Verhaltens von Zementstein bei einer Temperaturbehandlung

#### 7.1.1 Ausgangssituation

Bei der Untersuchung des Verhaltens von Zementstein bei einer Temperaturbehandlung ist es zunächst sinnvoll, die Hydratationsreaktionen des Zementes zu betrachten, da davon ausgegangen werden kann, dass einige Reaktionsprodukte nach dem Tempern den Bestandteilen des Ausgangszementes ähnlich oder sogar identisch mit diesen sind. Diese Hydratationsreaktionen unterscheiden sich für die verschiedenen Zementarten und sind im Fall einiger reaktiver Zuschlagstoffe noch nicht vollständig erforscht. Bei den Portlandzementen dagegen ist der Wissensstand über die Reaktionsmechanismen bei der Hydratation vergleichsweise hoch. Da nahezu alle Zementarten einen mehr oder weniger großen Anteil an Portlandzementklinker enthalten, wurde zunächst das Verhalten des Portlandzementklinkers betrachtet. Die im Folgenden dargestellten Lehrmeinungen stützen sich in erster Linie auf Veröffentlichungen von Taylor [TAYL90], Stark et al. [STAR00], Locher [LOCH00] und Hewlett et al. [HEWL98].

#### 7.1.2 Portlandzementklinker

Portlandzementklinker setzt sich chemisch aus den Hauptkomponenten Calciumoxid (CaO), Siliciumoxid (SiO<sub>2</sub>), Aluminiumoxid (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) und Eisenoxid (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) zusammen. Diese Oxide bilden während des Klinkerbrandes im Drehrohrofen bei ca. 1450 °C die 4 kristallinen Hauptklinkerphasen Alit (C<sub>3</sub>S), Belit (C<sub>2</sub>S), Aluminatphase (C<sub>3</sub>A) und Aluminatferritphase (C<sub>2</sub>(AF)).

##### *Calciumsilicate*

Mit einem Anteil von 40 bis 80 Ma.-% dominiert Alit als wichtigster Klinkerbestandteil. Alit besteht aus der Hauptkomponente Tricalciumsilicat (C<sub>3</sub>S). Reines C<sub>3</sub>S ist nur im Temperaturbereich zwischen 1250 und 2070 °C stabil.

In technischen Klinkern kommt Alit nur in monokliner und trigonaler Kristallausbildung vor. Beides sind Hochtemperaturformen, welche durch den Einbau von Fremdoxiden (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SO<sub>3</sub>) auch bei Raumtemperatur stabil sind.

In hohem Maße abhängig vom Alit-Anteil im Klinker ist der Belit-Gehalt. Er kann in normalen Klinkern bis zu 30 Ma.-% betragen. Belit besteht aus der Hauptkomponente Dicalciumsilicat (C<sub>2</sub>S). Reines C<sub>2</sub>S ist bei Raumtemperatur nur in der Modifikation als γ-C<sub>2</sub>S stabil. Dieses besitzt allerdings keine hydraulische Aktivität. Deshalb ist die Stabilisierung des bei Raumtemperaturen metastabilen β-C<sub>2</sub>S von großem praktischem Interesse. Dies kann ähnlich wie beim C<sub>3</sub>S durch den Einbau von Fremdatomen (Al, Fe, K, Na, P, Sr, Ti, V, Cr) und durch eine schnelle Kühlung erreicht werden.

Bei der Hydratation der Calciumsilicate entstehen Calciumsilicathydrate (C-S-H-Phasen) mit variabler Zusammensetzung sowie Portlandit (CH). Beispiele für Hydratationsreaktionen der Calciumsilicate zeigen die Gleichungen (31) und (32).



Portlandit liegt nach der Kristallisation aus der übersättigten Lösung im kristallinen Zustand vor. Bei den C-S-H-Phasen unterscheidet man je nach Zusammensetzung C-S-H(I) und C-S-H(II).  $C_3S_2H_4$  gilt als durchschnittliche Zusammensetzung bei Normalerhärtung. C-S-H-Phasen sind amorphe bzw. mikrokristalline Substanzen. Sie bilden mit ca. 80 Ma.-% die Hauptbestandteile des Zementsteins und bestimmen dessen Eigenschaften maßgeblich. In C-S-H(I), welches in seiner Zusammensetzung und Struktur dem in der Natur vorkommenden Mineral Tobermorit ähnelt, beträgt das C/S-Verhältnis ca. 0,8 bis 1,5. In C-S-H(II), welches in Zusammensetzung und Struktur dem natürlich vorkommenden Mineral Jennit ähnelt, beträgt das C/S-Verhältnis etwa 1,0 bis 2,0. Mit der Erhöhung des C/S-Verhältnisses nimmt die Kristallinität der Phasen ab. Neben C-S-H(I) und C-S-H(II) sind weitere C-S-H-Phasen bekannt.

### Aluminate und Ferrite

Die Aluminatphase in technischen Klinkern besteht aus Tricalciumaluminat ( $C_3A$ ), welches durch den Einbau von  $Na_2O$  und  $K_2O$  in kubischer und orthorhombischer, seltener in monokliner Form auftritt. Diese Alkalidotierung hat laut Wächtler und Uschold [WÄCH86] auch einen entscheidenden Einfluss auf die Hydrationswärmefreisetzung und somit auf das Erstarren des Zementes. Als weitere Fremdoxide werden Fe, Mg, Si und Ti in das Kristallgitter eingebaut. Reines  $C_3A$  schmilzt bei 1542 °C inkongruent unter Bildung von CaO und Schmelze.

Der  $C_3A$ -Gehalt eines Zementes ist von entscheidender Bedeutung für seinen Sulfatwiderstand. Zemente mit hohem Sulfatwiderstand müssen einen  $C_3A$ -Gehalt  $\leq 3,0$  Ma.-% aufweisen.

$C_3A$  ist in erster Linie für das Erstarren des Zementes verantwortlich. Sein Beitrag zur Frühfestigkeit ist positiv, der zur 28-Tage-Festigkeit gering. Die Spätfestigkeit sinkt mit steigendem  $C_3A$ -Gehalt.

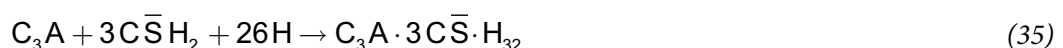
$C_3A$  hat die höchste Hydrationsgeschwindigkeit von allen Klinkermineralien. Die Hydratation verläuft in Abhängigkeit vom Sulfatangebot sehr unterschiedlich. Ist kein Sulfat anwesend, hydratisiert  $C_3A$  sofort zu dünntafeligen Calciumaluminathydraten. Diese überbrücken augenblicklich den wassergefüllten Porenraum durch Bildung eines kartenhausähnlichen Gefüges. Das Material erstarrt sofort, wodurch keine Verarbeitung möglich ist.



$C_4AH_{13}$  und  $C_2AH_8$  verhalten sich instabil und wandeln sich in stabiles  $C_3AH_6$  um.



Bei Zusatz eines Sulfatträgers ( $SO_3$ ) tritt eine Erstarrungsverzögerung infolge einer anderen Reaktion und der damit verbundenen Gefügeentwicklung ein. Auf der Oberfläche der  $C_3A$ -Körner bildet sich eine Ettringithülle (Calciumaluminattrisulfathydrat).



Diese Hülle verhindert den Transport von  $H_2O$  und  $SO_4^{2-}$  und die weitere Hydratation verläuft laut Schwiete et al. [SCHW64] diffusionskontrolliert, was eine Verzögerung der weiteren Reaktion zwischen dem  $C_3A$  und dem Sulfat bewirkt. Nach Untersuchungen von Richartz, Locher und Sprung [RICH69, RICH76, RICH80, RICH82] und sowie von Mehta [MEHT76] kann je-

doch die gebildete Ettringithülle als Ursache für die Verzögerung ausgeschlossen werden, vielmehr wird vermutet, dass erst eine Rekristallisation nach der mehrstündigen Ruhphase bei der Zementhydratation zum Erstarren des Zementes führt.

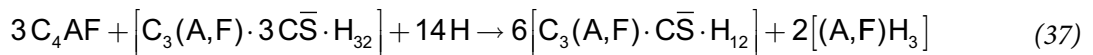
Ettringit besteht aus 45,9 Ma.-%  $H_2O$ , 32,6 Ma.-%  $CaSO_4$  (entsprechend 19,1 Ma.-%  $SO_3$ ) und 21,5 Ma.-%  $C_3A$ . Es ist als primäres Hydratationsprodukt stabil, so lange ausreichend Sulfat zur Verfügung steht. Da das Sulfatangebot im Zement für eine vollständige Trisulfatbildung in der Regel nicht ausreicht, werden auch Monosulfat und sulfatfreie Calciumaluminat gebildet.

Die Ferritphase weist keine feste chemische Zusammensetzung auf, sondern bildet Mischkristalle mit variablem  $Al_2O_3/Fe_2O_3$ -Verhältnis. Die auch als Brownmillerit bekannte Phase Tetracalciumaluminatferrit  $C_4AF$  ist ein Mischkristall innerhalb der Mischkristallreihe zwischen der Verbindung  $C_2F$  und dem hypothetischen  $C_2A$ .

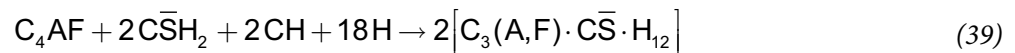
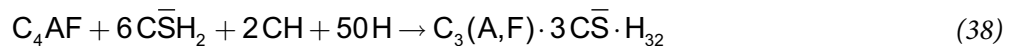
Auch die Aluminatferritphase kann Fremdionen in ihr Gitter aufnehmen. An erster Stelle steht das  $Mg^{2+}$ , das die Gitterplätze des  $Ca^{2+}$  besetzt. Die maximal eingebaute  $MgO$ -Menge im  $C_2(A,F)$  beträgt 1,5 bis 2,0 Ma.-%. Oberhalb dieser Menge wird Periklas gebildet. Außerdem kann  $C_2(A,F)$  folgende Oxide in Form von festen Lösungen aufnehmen:  $SiO_2$ ,  $Na_2O$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $Mn_2O_3$ .  $C_2(A,F)$  schmilzt kongruent bei 1415 °C.

Im Klinker ist die Ferritphase feinstkörnig und meist xenomorph ausgebildet sowie mit der Aluminatphase verwachsen.

$C_2(A,F)$  reagiert ähnlich wie  $C_3A$ . Die Reaktion verläuft nicht so schnell, muss aber ebenfalls mit einem Sulfatträger verzögert werden. Die Hydratation des  $C_2(A,F)$  ist ein sehr schwierig zu verfolgender Prozess, da bis heute nicht eindeutig geklärt ist, in welcher Form das Eisen in den Hydratationsprodukten vorliegt. In der Literatur [TAYL90] werden die Reaktionsprodukte der Hydratation von  $C_2(A,F)$  in Gegenwart von Sulfat nicht als Monosulfat und Ettringit bezeichnet, sondern als Aluminatferrit-Monosulfat- (Afm) bzw. Aluminatferrit-Trisulfat-Phase (AFt). Der Kalkgehalt des  $C_2(A,F)$  ist für eine vollständige Umsetzung zu AFm bzw. AFt nicht ausreichend. Deshalb wird neben den sulfathaltigen Phasen stets noch amorphes Eisen- und Aluminiumhydroxid gebildet (Gleichungen (36) und (37)).



Bei gleichzeitiger Hydratation der Calciumsilicate wird das dabei entstehende  $Ca(OH)_2$  für die  $C_2(A,F)$ -Reaktion zur Verfügung gestellt, wodurch weniger bzw. kein  $(A,F)H_3$  mehr gebildet wird (Gleichungen (38) und (39)).



Neuere Forschungen von Stark et al. [STAR98] zeigen jedoch, dass die relativ langsame Hydratationsreaktion des  $C_2(A,F)$  durch eine Auslaugung des Aluminiums aus den  $C_2(A,F)$ -Körnern begründet ist. Dieses Aluminat reagiert mit  $SO_3$  zunächst zu reinem Ettringit. Im Gefüge bleiben auch nach langer Zeit noch Al-verarmte und dadurch Fe-angereicherte Körner bzw. Eisengel sichtbar.



### 7.1.3 Abbinderegler

Als Abbinderegler werden dem Zement Calciumsulfate zugemahlen. In der Praxis sind das der wasserfreie  $\beta$ -Anhydrit (Anhydrit II) und/oder Calciumsulfatdihydrat (Gips), welches bei der Zementmahlung zu Calciumsulfathalbhydrat teilentwässert wird.

Die Menge des Abbindereglers wird auf die Zusammensetzung des Zementes sowie auf die Reaktivität, insbesondere des  $C_3A$ , abgestimmt.

### 7.1.4 Zumahlstoffe

#### *Latent-hydraulische Zumahlstoffe (Hüttensand)*

Hüttensand entsteht bei der Roheisenerzeugung im Hochofen aus den Nebenbestandteilen des Eisenerzes, der Koksasche und dem Kalkstein bzw. Dolomit, die dem Versatz zugegeben werden, um die gewünschte Schlackenzusammensetzung und den gewünschten Schmelzpunkt der Schlacke zu erreichen.

Zur Herstellung eines für den Einsatz in Zement geeigneten Hüttensandes ist ein sehr schnelles Abkühlen der Schlackenschmelze auf Temperaturen unter 800 °C erforderlich. Dazu wird die flüssige Schlacke in Wasser oder Luft granuliert.

Hochofenschlacke ist eine Kalk-Tonerde-Silicatschmelze, die hauptsächlich  $CaO$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  und  $MgO$  enthält. Ihre Zusammensetzung ist ähnlich der des Portlandzementes, sie ist jedoch kalkärmer.

Der Anteil ihrer Bestandteile hängt von der Art des zu erschmelzenden Eisenerzes und damit von dessen Zusammensetzung und dem Anteil der Ausgangsstoffe ab. Bei schneller Abkühlung der flüssigen Schlacke entsteht ein von der Granulometrie her sandartiger, glasig erstarrter Stoff, der vor allem bei einem  $CaO$ -Gehalt  $> 40$  Ma.-% latent-hydraulisch ist.

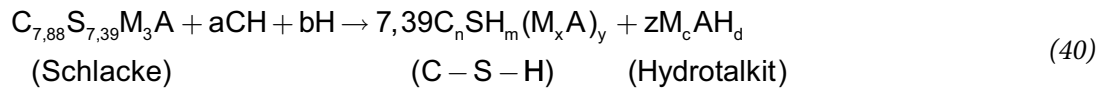
Das  $CaO$ - $SiO_2$ -Verhältnis deutscher Hüttensande liegt laut Stark [STAR00] zwischen 0,7 und 1,4. Im Ausland werden auch Hüttensande mit höherem  $CaO$ -Gehalt verwendet, die dann bereits als schwach hydraulisch bezeichnet werden können.

Die hydraulische Reaktivität von Hüttensanden wird durch deren chemische Zusammensetzung, insbesondere der Basizität sowie durch ihren Glasgehalt bestimmt. Wie sich aus dem Phasendiagramm  $CaO - Al_2O_3 - SiO_2$  mit 10 Ma.-%  $MgO$  nach Osborn und Muan [OSBO60] erkennen lässt, liegt die chemische Zusammensetzung von Hochofenschlacken im Bereich der Ausscheidung der Melilithe, einer Mischkristallreihe mit den Endgliedern Gehlenit ( $C_2AS$ ) und Akermanit ( $C_3MS_3$ ). Sie entspricht dabei zunächst annähernd der des Gehlenits, bewegt sich mit zunehmender Kristallisation aber in Richtung des Akermanits. In der Regel kristallisieren Merwinith ( $C_3MS_2$ ) und Larnit ( $C_2S$ ) nach dem Melilith, dessen Anteil mit ca. 70 Ma.-% sehr groß ist. Daneben können Hochofenschlacken noch Pseudowollastonit ( $CS$ ), Rankinit ( $C_3MS_2$ ) und Monticellit ( $CMS$ ) enthalten. Seltener treten laut Hewlett et al. [HEWL98] Anorthit ( $CAS$ ), Forsterit ( $M_2S$ ), Enstatite ( $MS$ ), Perovskit ( $CaO$ ),  $TiO_2$  und Spinell ( $MA$ ) auf.

Mit zunehmendem Gehalt an  $CaO$  und  $MgO$  steigt das hydraulische Erhärtungsvermögen. Höhere Gehalte an  $Al_2O_3$  erhöhen insbesondere die Anfangsfestigkeit. Dies gilt jedoch ausschließlich für den in glasiger Form vorliegenden Anteil des Hüttensandes.

Über die Reaktionsmechanismen bei der Hydratation von Schlackenzementen ist – verglichen mit den Portlandzementen – wenig bekannt. Es entstehen laut Taylor [TAYL90] vorwiegend C-S-H-Phasen mit einem geringeren C/S-Verhältnis als bei der Hydratation von Portlandzementen sowie Afm.

Eine Reaktionsgleichung für die Reaktion einer Hochofenschlacke der molaren Zusammensetzung  $\text{CaO} : \text{SiO}_2 : \text{MgO} : \text{Al}_2\text{O}_3$  von 7,88 : 7,39 : 3 : 1 mit Calciumhydroxid wurde von Bentz et al. [BENT02] experimentell ermittelt:



Bei den Untersuchungen wurde festgestellt, dass das Ca-Si-Verhältnis des entstehenden C-S-H-Gels, welches im Mittel zu 1,35 bestimmt wurde, stark vom Reaktionsort abhängig war. Während bei dem auf die Schlackekörner aufgewachsenem C-S-H-Gel ein Mittelwert von 1,29 gemessen wurde, lag dieser in der Paste bei 1,53.

Der überwiegende Anteil an MgO und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  aus der Hochofenschlacke liegt nach der Reaktion mit Wasser als Hydrotalkit vor. Laut den Autoren besteht jedoch die Möglichkeit, dass auch im C-S-H-Gel MgO und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  eingebaut sind.

Neben der üblichen alkalischen Anregung durch das Calciumhydroxid und die Alkalien des Portlandzementklinkers ist auch eine sulfatische Anregung von Hüttensand möglich. Sulfathüttenzemente bestehen zu 80-85 Ma.-% aus Hüttensand, 10-15 Ma.-% aus Anhydrit und enthalten etwa 5 Ma.-% eines Aktivators, in der Regel Portlandzementklinker. Die Hydratationsprodukte von Sulfathüttenzementen sind C-S-H und Ettringit.

### Trass

Zu den im Zement eingesetzten natürlichen Puzzolanen zählen in erster Linie die vulkanischen Tuffe, ähnliche vulkanische Gesteine sowie Phonolithe. Trass ist ein feingemahlenes, saures vulkanisches Tuffgestein mit 50 bis 70 Ma.-% reaktionsfähigem  $\text{SiO}_2$  und einem Glasgehalt von mehr als 50 Ma.-%. Dieser Glasgehalt ist die Ursache für seine Reaktionsfähigkeit mit Calciumhydroxid. Daneben sind auch die Mineralien Quarz, Feldspat, Leucit, Analcim und Kaolin an den Reaktionen beteiligt.

### Flugasche

Flugaschen entstehen bei der Verbrennung von Kohle in Wärmekraftwerken. Der größte Teil der geschmolzenen Kohlenebenbestandteile wird mit dem Rauchgasstrom mitgerissen und in mehrstufigen Elektrofiltern mit Korngrößen von einigen  $\mu\text{m}$  bis wenigen 100  $\mu\text{m}$  sowie mit spezifischen Oberflächen nach BLAINE zwischen etwa 2000 und 6000  $\text{cm}^2/\text{g}$  abgeschieden.

Steinkohleflugaschen bestehen überwiegend aus kugelförmigen, meist glasig erstarrten Partikeln und zeichnen sich durch einen hohen Kieselsäure- und Aluminiumoxidgehalt aus. Weitere Bestandteile sind  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , CaO, MgO,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$  und  $\text{SO}_3$ .

Der für die puzzolanische Reaktivität wesentliche Glasgehalt wird mit 80 Ma.-% angegeben, variiert jedoch je nach Feuerungsart in erheblichem Maße. Nur dieses Glas ist fähig, mit dem Calciumhydroxid, welches bei der Hydratation des Klinkeranteils frei wird, unter Bildung von Calciumsilicathydrat zu reagieren und damit aktiv zur Festigkeitsbildung beizutragen. Für die Verwendung zur Herstellung von Flugaschezementen kommen daher laut Locher [LOCH00] in erster Linie Flugaschen mit einem Glasanteil von mindestens 60 Ma.-% in Betracht. Die kristallinen Bestandteile bestehen in erster Linie aus Kokspartikeln, Quarz ( $\text{SiO}_2$ ), Mullit ( $\text{Al}_3\text{Si}_2$ ), Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), Hämatit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) und Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ).

Die meisten Flugaschen weisen einen CaO-Gehalt kleiner als 10 Ma.-% auf und verhalten sich deshalb puzzolanisch. Flugaschen mit einem CaO-Gehalt von mehr als 10 Ma.-% werden laut Locher neben den puzzolanischen auch hydraulische Eigenschaften zugeschrieben, welche in erster Linie auf das Vorhandensein von  $C_2S$  zurückzuführen sind.

Bei der puzzolanischen Reaktion bildet das  $SiO_2$  der Flugasche mit dem Portlandit (CH), welcher bei der Hydratation des Portlandzementklinkers entsteht, C-S-H. Aluminiumoxid bildet hexagonale Aluminathydrate ( $C_4AH_{13}$ ). Zu Beginn der Hydratationsreaktion unterscheidet sich laut Taylor [TAYL90] die Zusammensetzung der Hydratationsprodukte eines Flugaschezementes nur wenig von der eines Portlandzementes, mit zunehmendem Alter ist jedoch ein sinkendes Ca/Si-Verhältnis der C-S-H-Phasen zu beobachten. Es beträgt im Mittel etwa 1,55, jedoch können in Abhängigkeit vom Flugascheanteil im Zement auch Ca/Si-Werte bis zu 1,0 erreicht werden. Weiterhin bilden sich mit zunehmender Reaktionsdauer neben C-S-H und Aluminathydraten weitere Phasen, wie Carboaluminathydrat ( $C_3A \cdot CaCO_3 \cdot H_{12}$ ), Gehlenithydrat ( $C_2ASH_8$ ) und Hydrogranat ( $C_3AS_2H_2$ ).

In Gegenwart von Sulfatkomponenten bildet sich Ettringit. Der Zusatz von Sulfat wirkt sich vorteilhaft auf die Kalkbindung aus.

### **Gebrannter Schiefer**

Gebrannter Schiefer entsteht bei der thermischen oder chemischen Nutzung von Ölschiefer. Seine chemische Zusammensetzung kann in Abhängigkeit von seiner Herkunft stark variieren. Die Hauptphasen sind  $C_2S$ , CA, Quarz, Cristobalit und Hämatit. Daneben treten Gehlenit, Anorthit, Wollastonit, Orthoklas, Anhydrit und CaO auf. Dementsprechend weist gebrannter Schiefer sowohl hydraulische als auch puzzolanische Eigenschaften auf.

### **Microsilica**

Microsilica oder auch Silicastaub fällt als Nebenprodukt bei der Herstellung von Silicium an und ist ein sehr reaktives Puzzolan und ein wirksamer Füller. Er besteht im Wesentlichen aus sehr feinkörniger amorpher Kieselsäure. Der Siliziumdioxidgehalt liegt im Allgemeinen zwischen 80 und 98 Ma.-%. Silicastaub besteht aus glasigen und kugelförmigen Partikeln, die etwa 0,1 bis 0,2  $\mu m$  groß sind. Die nach BET durch Stickstoffadsorption bestimmte spezifische Oberfläche liegt zwischen 8.000 und 24.000  $cm^2/g$ .

In Verbindung mit Portlandzementklinker reagieren im Verlauf der Zementhydratation die Partikel des Silicastaubes, welche gleichmäßig im Zwischenraum zwischen den Zementkörnern verteilt sind, mit Calciumhydroxid und bilden C-S-H-Phasen. Diese sind – wie auch bei der Flugasche und dem Trass – deutlich calciumärmer als die bei der Hydratation von Portlandzement entstehenden Calciumsilicathydrate.

### **Kalkstein und Quarzmehl**

Zumahlstoffe wie Kalksteine und Quarzmehle werden als inert oder quasi-inert bezeichnet. Bei der Zementhydratation reagieren sie nicht oder nur in sehr geringem Maße mit den Zementbestandteilen.

In Gegenwart von Wasser reagieren Calciumcarbonat und Tricalciumaluminat und bilden Monoaluminatcarbonathydrat ( $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCO_3 \cdot 11H_2O$ ). Darüber hinaus fördert das Calciumcarbonat die Hydratationsreaktionen, insbesondere die Bildung von Ettringit.

### 7.1.5 Bisherige Erkenntnisse zum Verhalten von Zementstein bei Temperaturbehandlung

Während die Reaktionen der Klinkerphasenbildung und die Hydratationsreaktionen in vielen Standardwerken der Zementchemie und zahlreichen Veröffentlichungen beschrieben werden, wird auf die Rückreaktionen selten eingegangen, weil sie weder für die Herstellung noch für die Anwendung von Interesse sind.

Aussagen zu der Stabilität der Hydratphasen und z. T. zu den rückgebildeten Phasen und gleichzeitig Anregungen für die hier entwickelte Methode ergaben sich aus den Untersuchungen über strukturelle Veränderungen von Zementsteinen und Mörteln bei thermischer Beanspruchung von Schneider et al. [SCHN73; SCHN77a; SCHN77b; SCHN80; SCHN82; SCHN83a; SCHN83b], Taylor [TAYL90], Grant und Glasser [GRAN02] sowie Dora et al. [MUEL00; DORA01] und Sui [SUI10]. Das Ziel dieser Untersuchungen war allerdings nicht die Zementidentifizierung, sondern die Erforschung des Brandverhaltens von Betonen bzw. der thermischen Stabilität der Hydratphasen sowie das Aufzeigen von Recyclingoptionen für Betonbrechsande. Deshalb wurden ausschließlich Temperaturbereiche bis 1000 °C betrachtet, bei denen eine Phasenrückbildung nur teilweise stattfinden kann. Die Literaturrecherchen ergaben folgende Ansatzpunkte:

- Laut Schneider beginnt der Abbau des C-S-H-Gels bei 180 °C, die Zersetzung der C-S-H-Phasen mit anschließender  $C_2S$ -Bildung ab 700 °C. Die Portlandit-zersetzung zu CaO und  $H_2O$  trat hier bei ca. 500 °C auf.
- Bei einer Temperung des Zementsteins beginnt laut Taylor die Entwässerung der C-S-H-Phasen schon ab einer Temperatur von 55 °C (C-S-H(I)) bzw. 70 °C (C-S-H(II)), wobei zunächst Schichtwasser abgegeben wird, was zu einer eindimensionalen Gitterschrumpfung führt. Sie geht bei steigender Temperatur kontinuierlich weiter, begleitet von einer Entwässerung der Kapillarporen. Eine vollständige Dehydratation der C-S-H-Phasen tritt aber erst oberhalb von 300 °C auf. Die Zersetzung des Portlandits (CH) erfolgt laut Taylor ab einer Temperatur von etwa 400 °C.
- Die Untersuchungen von Grant und Glasser ergaben, dass bei einer Temperaturbehandlung der feinen Fraktionen von Recyclingmaterial aus Beton im Bereich von 800-1000 °C  $\beta$ - $C_2S$  entsteht.
- Laut Dora zersetzt sich Calciumsilicathydrat zwischen 50 und 250 °C zunächst partiell. Erst im Temperaturbereich zwischen 600 und 750 °C ist eine vollständige Zersetzung der C-S-H-Phasen sowie die Bildung von  $\beta$ - $C_2S$  zu verzeichnen. Ab einer Temperatur von 1200 °C bildet sich aus dem  $C_2S$  in Gegenwart von freiem Kalk  $C_3S$ .

Einen weiteren Ansatzpunkt für die Vorhersage, welche Phasen bei einer Temperung eines Stoffgemisches, wie es ein aufbereiteter Beton oder Mörtel darstellt, entstehen, stellen die Stabilitätsbereiche der einzelnen Klinkerphasen dar. Sie wurden im Zusammenhang mit der Erstellung der Phasendiagramme für den Klinkerbrennprozess entwickelt.

Abbildung 15 zeigt die Stabilitätsbereiche verschiedener Phasen während des Klinkerbrennens nach Ghosh [GHOS91]. Daraus geht hervor, dass Quarz, Belit ( $C_2S$ ) und die Ferrit-Phase ( $C_2(A,F)$ ) über den gesamten betrachteten Bereich von 800 °C bis 1250 °C stabil sind. Die Aluminatphase ( $C_3A$ ), Gehlenit ( $C_2AS$ ) sowie Mayenit ( $C_{12}A_7$ ) sind nur oberhalb von 850 °C bis 900 °C, Alit ( $C_3S$ ) und Cristobalit ( $SiO_2$ ) sind nur oberhalb von 1100 °C stabil. Für Wollastonit (CS) liegt der Stabilitätsbereich zwischen 1050 und 1300 °C, für Monocalciumaluminat (CA) unterhalb von etwa 1150 °C.

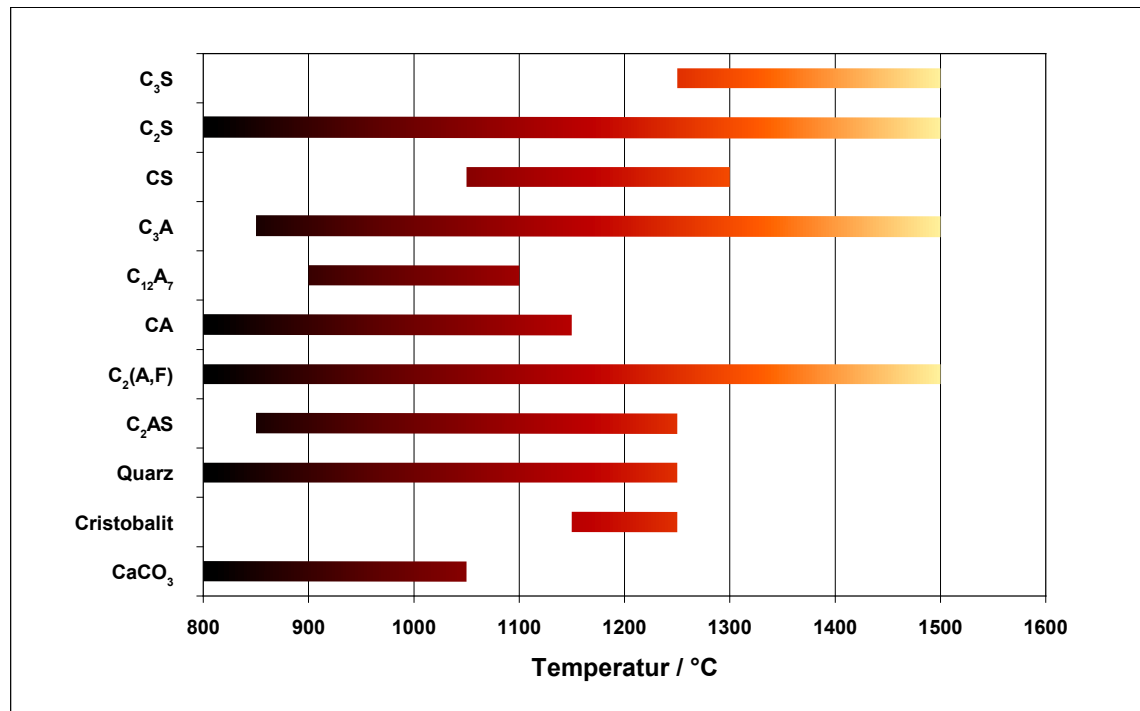


Abbildung 15: Stabilitätsbereiche der beim Klinkerbrennen auftretenden Phasen nach Ghosh [GHOS91]

### 7.1.6 Hypothesen für das Verhalten von Zementsteinen bei einer Temperaturbehandlung

Eine vollständige Reversibilität der Hydratationsreaktionen wäre dann möglich, wenn dem Portlandzementklinker keine weiteren Komponenten, wie Abbinderegler, Zumahlstoffe oder Gesteinskörnungen zugesetzt würden. Ausgehend von den in Abschnitt 7.1.5 dargestellten Erkenntnissen, können Reaktionsgleichungen für die bei einer Temperaturbehandlung ablaufenden Zersetzungsreaktionen der Hydratationsprodukte von Portlandzementen wie folgt formuliert werden:

Die allgemeine Gleichung für die Umwandlung der C-S-H-Phasen bei Temperaturen bis etwa 1250 °C lautet



Dabei wird zunächst bis zu einer Temperatur von 600 °C das Wasser aus dem Portlandit und aus den C-S-H-Phasen abgespalten und entweicht. Ab etwa 650 °C beginnt die Bildung von C<sub>2</sub>S [DORA01]. Daneben liegt freies CaO vor. Ab etwa 1250 °C beginnt der Stabilitätsbereich des C<sub>3</sub>S. Bei dieser Temperatur findet eine Reaktion des freien CaO mit dem C<sub>2</sub>S statt, wobei C<sub>3</sub>S gebildet wird.

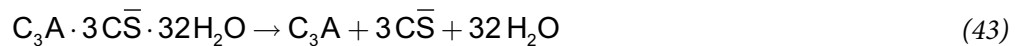


Diese Reaktion läuft so lange ab, bis einer der Reaktionspartner – im Normalfall der freie Kalk – verbraucht ist. Bei Temperaturen oberhalb 1250 °C bis hin zum Schmelzpunkt sollten also, geht man von reinen C-S-H-Phasen aus, in der Probe nur noch C<sub>3</sub>S und C<sub>2</sub>S vorliegen.

Über die Zersetzung der Hydratationsprodukte der Aluminate, Aluminatferrite sowie der durch die Reaktion mit dem Sulfatträger gebildeten Phasen konnten in der Literatur nur wenige Angaben gefunden werden. Ein Grund hierfür besteht darin, dass die meisten der in Abschnitt 7.1.5 zitierten Arbeiten das Ziel verfolgten, die Verminderung der Tragfähigkeit von Beton im Brandfall zu untersuchen, die Hydratationsprodukte der Aluminate und Ferrite hinsichtlich der Betonfestigkeit aber von untergeordneter Bedeutung sind.

Nach den Berechnungen von Mtscheldow-Petrosian, Babuskin und Matveev [PETR85], welche auch durch die Untersuchungen von Lieber [LIEB63], Ogawa und Roy [OGAW81] sowie von Mehta [MEHT72] bestätigt werden, liegt die theoretische Umwandlungstemperatur von Ettringit in Monosulfat bei etwa 90 °C. In Untersuchungen von Ghorab et al. [GHOR81] wurde bereits bei Temperaturen ab 50 °C eine Entwässerung des Ettringits beobachtet, wobei neben der Temperatur auch der pH-Wert der Porenlösung von entscheidender Bedeutung ist.

Im speziellen Fall einer Temperung von, ggf. auch älteren Zementsteinen, kann jedoch nicht, wie bei den o. g. Untersuchungen, vom Vorliegen eines Lösungsgleichgewichtes ausgegangen werden. Deshalb ist es unwahrscheinlich, dass Ettringit zu Monosulfat umgewandelt wird. Vielmehr muss mit einem Zerfall des Ettringit in ein Calciumaluminat, Anhydrit und Wasser gerechnet werden.



Die Reaktion nach Gleichung (43) im Temperaturbereich oberhalb von etwa 50 °C läuft in mehreren Stufen ab:

- (1) Im Temperaturbereich oberhalb von etwa 50 °C beginnt die Entwässerung des Ettringits, ab etwa 95 °C die des Monosulfats [ODLE86]. Dabei entstehen wasserfreie Calciumaluminatsulfate.
- (2) Die nächste Stufe bildet die Zersetzung der wasserfreien Calciumaluminatsulfate ab etwa 900 °C. Es entstehen Calciumaluminate, wie zum Beispiel Mayenit ( $\text{C}_{12}\text{A}_7$ ) und Anhydrit.
- (3) Im Temperaturbereich oberhalb von 1000 °C beginnt die Umwandlung von Mayenit und Anhydrit zu Ye'elimit, welcher bis etwa 1300 °C stabil ist und dann zu  $\text{C}_3\text{A}$  und Anhydrit zerfällt.
- (4) Die Zersetzung des Calciumsulfats beginnt bei etwa 1180 °C. Dabei entstehen Calciumoxid sowie Schwefeltrioxid, welches in andere Klinkerphasen eingebaut wird oder als Gas entweicht.

Auch über das Verhalten der Hydratationsprodukte der Zumahlstoffe bei hohen Temperaturen gab die Literatur keinen Aufschluss. Es ist jedoch bekannt, dass bei der Hydratation der latent-hydraulischen und puzzolanischen Zumahlstoffe auch C-S-H-Phasen gebildet werden. Diese sind in ihrer Struktur den aus den Calciumsilicaten des Portlandzementklinkers gebildeten Calciumsilicathydraten sehr ähnlich, weisen jedoch in der Regel ein geringeres C/S-Verhältnis auf. Es kann also davon ausgegangen werden, dass bei einer Temperaturbehandlung oberhalb von 800 °C auch hier  $\text{C}_2\text{S}$  entsteht, wenn genügend CaO zur Verfügung steht. Daneben dürften die überschüssigen Silicate sowie die Aluminate und andere Bestandteile des Hüttensandes, wie z. B. MgO oder  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , in Verbindungen wie  $\text{C}_3\text{A}$ , Melilith sowie Merwinith vorliegen.

Neben den Hydratphasen enthalten Zementsteine zum Teil noch Zumahlstoffe, die wenig oder nicht an den Hydratationsreaktionen beteiligt sind. Der wichtigste nicht hydratisierende Zumahlstoff ist Kalksteinmehl. Kalkstein decarbonatisiert laut Knoblauch und Schneider [KNOB95] in Gegenwart von  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  bereits ab einer Temperatur von 550 °C, ab



900 °C läuft die Reaktion sehr schnell ab. Nach Gleichung (44) entsteht ein sehr reaktives freies CaO sowie Kohlendioxid, welches als Gas entweicht.



Neben dem Kalksteinmehl ist noch Quarzmehl von Bedeutung. Quarz verändert sich beim Erhitzen chemisch nicht, erfährt aber mehrere Modifikationswechsel, welche für die Identifizierung mittels XRD zu beachten sind.

Es ist davon auszugehen, dass über die thermische Zersetzung der Hydratphasen hinaus eine Reihe weiterer Reaktionen stattfinden, deren Wahrscheinlichkeit in erster Linie von der chemischen Zusammensetzung des Zementsteins sowie von der Behandlungstemperatur abhängt.

Für eine Temperaturbehandlung nach abgeschlossenen Entwässerungs- und Zersetzungsreaktionen der Reaktionsprodukte können als Orientierung die Gleichungen von BOGUE [BOGU55] zu Quantifizierung der während des Klinkerbrandes gebildeten Klinkerphasen auf der Basis der Rohmehlanalyse dienen, welche die Phasenbildung beim Zementbrennen im Drehrohr wie folgt beschreiben:

- (1) Bereits unterhalb von 900 °C wird aus dem gesamten  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  Brownmillerit ( $\text{C}_4\text{AF}$ ) gebildet, wenn ausreichend  $\text{Al}_2\text{O}_3$  vorhanden ist (Gleichung (45)). Ist dies nicht der Fall, bildet sich neben Brownmillerit noch Calciumferrit ( $\text{C}_2\text{F}$ ).
- (2) Aus dem verbleibenden  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wird mit CaO  $\text{C}_3\text{A}$  gebildet (Gleichung (46)).
- (3)  $\text{SiO}_2$  bildet mit CaO ab einer Temperatur unterhalb von 900 °C zunächst Belit (Gleichung (47)). Überschüssiges CaO liegt bis zu einer Temperatur von etwa 1300 °C als freier Kalk vor (Gleichung (48)).
- (4) Oberhalb dieser Temperatur reagiert sämtliches freies CaO mit einem Teil des vorhandenen Belits unter Bildung von Alit (Gleichung (49)).
- (5) Sulfat liegt, insofern es nicht in die Klinkerminerale eingebaut oder an Alkalien gebunden ist, bis zu einer Temperatur von 1200 °C als Anhydrit vor. Oberhalb von 1200 °C wird es thermisch zersetzt, wobei  $\text{SO}_3$ , sofern es nicht in den Alit eingebaut wird, als Gas entweicht und CaO zurückbleibt.
- (6)  $\text{MgO}$ , welches nicht in die Klinkerminerale eingebaut wird, liegt als Periklas vor.

$$\text{C}_4\text{AF} = 3,043 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \quad (45)$$

$$\text{C}_3\text{A} = 2,649 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - 1,693 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \quad (46)$$

$$\text{C}_2\text{S} = 2,865 \cdot \text{SiO}_2 \quad (47)$$

$$\text{CaO}_{\text{frei}} = \text{CaO} - 1,649 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - 0,351 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 - 1,867 \cdot \text{SiO}_2 \quad (48)$$

$$\text{C}_3\text{S} = 4,070 \cdot \text{CaO} - 6,711 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - 1,430 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 - 7,598 \cdot \text{SiO}_2 \quad (49)$$

Auf der Basis von Gleichung (48) ergibt sich der Kalkanteil, der für einen kompletten Umsatz des  $\text{SiO}_2$  zu  $\text{C}_2\text{S}$  notwendig ist zu:

$$\text{CaO}_{\text{Belit}} = 1,649 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 0,351 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 + 1,867 \cdot \text{SiO}_2 \quad (50)$$

In diesem Fall enthält der entstehende Klinker nur  $\text{C}_2\text{S}$ , jedoch kein  $\text{C}_3\text{S}$ . Es handelt sich dabei um einen Belit-Zement.

Der Kalkgehalt, welcher für einen vollständigen Umsatz des  $\text{SiO}_2$  zu  $\text{C}_3\text{S}$  benötigt wird, berechnet sich zu:

$$\text{CaO}_{\text{Alit}} = 1,649 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 0,351 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 + 2,799 \cdot \text{SiO}_2 \quad (51)$$

Bei  $\text{CaO}$ -Gehalten größer als  $\text{CaO}_{\text{Alit}}$  liegen nach der Temperaturbehandlung nur Alit und freier Kalk (Gleichung (52)), jedoch kein Belit vor.

$$\text{CaO}_{\text{frei}} = \text{CaO} - 1,649 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - 0,351 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 - 2,799 \cdot \text{SiO}_2 \quad (52)$$

Selbst für den Idealfall, dass es gelänge, die Gesteinskörnungen vollständig zu eliminieren, sowie unter Vernachlässigung des Hydratwassers, welches bei der Temperaturbehandlung vollständig entweicht, weist der verbleibende Zementstein hinsichtlich seiner chemischen Zusammensetzung einige signifikante Unterschiede zum Rohmehl auf, welche auf die Zugabe bzw. Zumahlung folgender Komponenten zurückzuführen sind:

- Sulfat als Abbinderegler
- Zumahl- und Zusatzstoffe (latent-hydraulisch, puzzolanisch, inert)
- Betonzusatzmittel (FM, BV, VZ ...)

Letztere sind in der Regel organisch, werden während einer Temperaturbehandlung unter oxidierender Atmosphäre vollständig zu Kohlendioxid und Wasser umgewandelt und üben deshalb, sowie wegen ihrer geringen Zugabemengen, keinen nennenswerten Einfluss auf die chemischen Reaktionen der anderen Phasen aus. Im Gegensatz dazu ist das Vorhandensein von Sulfat und Zumahlstoffen sowie von anorganischen Zusatzstoffen von Bedeutung, da durch diese die chemische Zusammensetzung maßgeblich verändert wird. Aus diesem Grund muss anstelle der Rohmehlanalyse die chemische Analyse des gesamten Zementsteins als Basis für die Anwendung o. g. genannter Reaktionsgleichungen zur Anwendung kommen.

Frühere Untersuchungen [SPLI96] zeigen, dass besonders bei Zementsteinen mit – bedingt durch die Zumahlstoffe – geringeren Kalk- und entsprechend höheren Silicium-, Aluminium- und Eisenoxidgehalten bereits bei einer Behandlungstemperatur von 1200 °C eine Schmelzphasenbildung einsetzt. Da diese eine Identifizierung auf der Basis einer röntgendiffraktometrischen Analyse sehr einschränkt, sollte die Behandlung bei deutlich niedrigeren Temperaturen von bis 1100 °C erfolgen, um eine Schmelzphasenbildung auszuschließen. Dabei sind in den Phasenumwandlungen gegenüber der Behandlungstemperatur von 1450 °C folgende Änderungen zu beachten:



- (1) Entsprechend den Untersuchungen von Mehta [MEHT74] wird bei Behandlungstemperaturen von 1100 °C bis 1300 °C anstelle des  $C_3A$  Ye'elimit gebildet, bis das gesamte  $Al_2O_3$  aufgebraucht ist.
- (2) Das verbleibende Sulfat bildet, soweit es nicht in die gebildeten Phasen eingebaut wird, mit CaO Anhydrit.
- (3) Alit wird bei Temperaturen unterhalb 1250 °C *nicht* gebildet. Es liegt lediglich Belit vor.
- (4) Überschüssiges CaO liegt als freier Kalk vor.

Basierend auf den o. g. Hypothesen kann demnach davon ausgegangen werden, dass sich bei einer Behandlungstemperatur von 1100 °C in kalkreichen Proben Brownmillerit, Ye'elimit und Belit bilden. Daneben sollten Anhydrit, Periklas und freies CaO in den getemperten Proben auftreten.

In kalkärmeren Proben werden in Abhängigkeit von deren chemischer Zusammensetzung entsprechend kalkärmere Phasen, wie zum Beispiel Melilith und Merwinit erwartet.

## 7.2 Durchgeführte Arbeiten

Um das Verhalten der Klinkerphasengemische und Zementsteine bei der Temperaturbehandlung abschätzen zu können, wurden an den 4 Klinkerphasen Alit, Belit, Aluminatphase und Aluminatferritphase Untersuchungen zum Schmelzverhalten durchgeführt. Ziel dabei war es, den Temperaturbereich zu ermitteln, an dem die Schmelzphasenbildung der hydratisierten Klinkerphasen beginnt. Dadurch sollten mögliche Probleme bei den späteren Temperaturbehandlungsversuchen erkannt und vermieden werden.

Aus den reinen 4 Klinkerphasen und 5 Klinkerphasengemischen sowie aus 47 Zementen wurden Pasten mit Wasserüberschuss hergestellt. Eine weitere Paste wurde aus einem Hüttensand und gesättigter Calciumhydroxidlösung hergestellt. Die Zusammensetzung sowie die Herstellung der Pasten wird in den Abschnitten 5.3.1 und 5.3.2 beschrieben.

Die mindestens 6 Monate lang unter Luftabschluss gelagerten Pasten wurden bei Temperaturen von 600, 900, 1000, 1100 sowie 1400 °C thermisch behandelt. Dabei repräsentiert 600 °C die Temperatur, bei der die Entwässerung der Hydratphasen weitgehend abgeschlossen ist. Im Bereich von 900 °C bis 1100 °C wurden die meisten Reaktionen erwartet. Die Temperatur von 1400 °C repräsentiert den Temperaturbereich, wie er beim Zementbrennen Anwendung findet. An den mit dieser Temperatur behandelten Proben sollte überprüft werden, inwieweit eine Reversibilität der Zementhydratation gegeben ist. Die Behandlungstemperatur von 1400 °C war jedoch nicht bei den Proben anwendbar, welche Ferrit oder Hüttensand enthielten, da es hier zu einer ausgeprägten Schmelzphasenbildung kam. Bei diesen Proben wurde stattdessen eine Behandlungstemperatur von 1200 °C gewählt, welche die höchste Temperatur darstellt, bei welcher eine Schmelzphasenbildung ausgeschlossen werden konnte. Es wurde für alle Proben ein einheitliches Temperaturbehandlungsregime verwendet, welches in Abschnitt 5.1.1 beschrieben wird.

Die Ausgangsmaterialien sowie die getemperten Proben wurden mittels Röntgenbeugungsanalyse phasenanalytisch charakterisiert. Um den Bezug zur Zementart herzustellen, wurde zusätzlich an einigen Ausgangszementen die chemische Zusammensetzung bestimmt. Daneben wurden die Glühverluste bei den Behandlungstemperaturen nach der in Abschnitt 5.2.2 beschriebenen Methode bestimmt. Die Gehalte an Portlandit in den hydratisierten Proben bzw. die Gehalte an ungebundenem CaO in den getemperten Proben wurde nasschemisch mittels der in Abschnitt 5.2.5 beschriebenen Extraktionsmethode nach FRANKE bestimmt.

Einen Überblick über die an den gesteinskörnungsfreien Proben durchgeführten Untersuchungen gibt Anhang 1.

### 7.3 Ergebnisse der Untersuchungen auf Abstraktionsebene 1 – Klinkerphasen und Zumahlstoffe

#### 7.3.1 Schmelzverhalten der Klinkerphasen

Tabelle 5 zeigt für die Klinkerphasen die Temperaturen, bei denen erste Schmelzphasen auftraten, und die Temperaturen, bei denen die Probe vollständig als Schmelze vorlag.

Tabelle 5: Schmelzverhalten der Klinkerphasen in Abhängigkeit von der Behandlungstemperatur

Phase	erste Schmelzphasenbildung [°C]	vollständige Schmelze [°C]
Alit, C <sub>3</sub> S	1163	1400
Belit, C <sub>2</sub> S	1238	1450
Aluminat, C <sub>3</sub> A	1281	1385
Aluminatferrit, C <sub>2</sub> (A,F)	1259	1289

Es zeigt sich, dass an technischen Klinkerphasen bereits unterhalb von 1200 °C Schmelzphasen auftreten können. Bei 1450 °C wurde ein vollständiges Schmelzen aller Phasen nachgewiesen. Dabei zeigen die Calciumsilicate, insbesondere der Alit, ein relativ breites Schmelzintervall mit einem vergleichsweise frühen Auftreten erster Schmelzphasen. Dagegen treten beim Aluminat und bei der Aluminatferrit-Phase erste Schmelzphasen erst bei ungewöhnlich hohen Temperaturen oberhalb von 1250 °C auf und das Schmelzintervall ist, besonders bei der Ferrit-Phase mit nur 30 K sehr eng.

#### 7.3.2 Glühverluste der hydratisierten Klinkerphasen und Klinkerphasengemische

Die an den hydratisierten Klinkerphasen und Klinkerphasengemischen ermittelten Glühverluste zeigt Tabelle 6.

Tabelle 6: Glühverluste der hydratisierten Klinkerphasen und Klinkerphasengemische bei 600, 900, 1000 und 1100 °C

Probe	Zusammensetzung der Probe	Glühverlust [Ma.-%]			
		600 °C	900 °C	1000 °C	1100 °C
C3S	100 Ma.-% C <sub>3</sub> S	15	17	18	18
C2S	100 Ma.-% C <sub>2</sub> S	6	9	10	10
CS	80 Ma.-% C <sub>3</sub> S + 20 Ma.-% C <sub>2</sub> S	14	16	16	17
C3A	100 Ma.-% C <sub>3</sub> A	22	24	25	27
C4AF	100 Ma.-% C <sub>4</sub> AF	20	22	22	23
AF	60 Ma.-% C <sub>3</sub> A + 40 Ma.-% C <sub>4</sub> AF	19	23	24	24
AF-HS	20 Ma.-% C <sub>3</sub> A + 80 Ma.-% C <sub>4</sub> AF	13	20	21	21
AFS	51 Ma.-% C <sub>3</sub> A + 34 Ma.-% C <sub>4</sub> AF + 15 Ma.-% Dihydrat	21	23	24	25
AFS-HS	17 Ma.-% C <sub>3</sub> A + 68 Ma.-% C <sub>4</sub> AF + 15 Ma.-% Dihydrat	21	23	24	25
HÜS	100 Ma.-% Hüttensand	9	10	10	11

Dabei zeigen die Hydratphasen der Aluminate und Ferrite insgesamt höhere Glühverluste als die der Calciumsilicate. Den höchsten Wert weist mit 27 Ma.-% bei 1100 °C das hydratisierte C<sub>3</sub>A auf. Dieser Wert entspricht in etwa dem stöchiometrischen Wassergehalt der Hydratphase C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub>, welcher bei 28,5 Ma.-% liegt.

Die Glühverluste der beiden Sulfat enthaltenden Proben liegt mit 25 Ma.-% bei 1100 °C deutlich unter den den stöchiometrischen Wassergehalten des Ettringit (45,9 Ma.-%) bzw. des Monosulfat (34,7 Ma.-%). Dies war jedoch zu erwarten, da, wie in Kapitel 7.1.6 beschrieben, die Trocknungstemperatur von 105 °C bereits oberhalb der thermischen Stabilitätsgrenze des Ettringits liegt. Weiterhin sind die zugegebenen 15 Ma.-% Gips nicht ausreichend, um die in der Probe enthaltenen Mengen an C<sub>3</sub>A und C<sub>4</sub>AF vollständig in Ettringit bzw. Monosulfat umzuwandeln.

Die geringsten Glühverluste weisen mit 10 bzw. 11 Ma.-% bei 1100 °C die hydratisierte C<sub>2</sub>S-Probe sowie die Hüttensand-Probe auf, was in etwa 55-60 % des Glühverlustes der C<sub>3</sub>S-Probe entspricht. Diese Tatsache kann neben der – gegenüber dem C<sub>3</sub>S – geringeren Wasserbindung bei der Hydratation auch mit der geringen Hydratationsgeschwindigkeit des Belits und des Hüttensandes begründet werden. Nach einer vollständigen Hydratation sollte die C<sub>2</sub>S-Probe einen Glühverlust von etwa 72 % des Glühverlustes der Alit-Probe aufweisen.

### 7.3.3 Chemisch bestimmte Portlanditgehalte der hydratisierten Proben

Signifikante Mengen an Portlandit wurden nur in den hydratisierten Calciumsilicat-Proben identifiziert. Die höchsten Werte zeigten die Proben C3S mit 17 Ma.-% und CS mit 12 Ma.-%. Bei der Probe C2S wurden 2 Ma.-% Portlandit gemessen. Die Portlanditwerte aller anderen Proben unterschritten die Grenze von 1 Ma.-%.

### 7.3.4 Chemisch bestimmte Freikalkgehalte der getemperten Proben

Die Gehalte an freiem CaO, welche an den bei 1000 °C und 1100 °C getemperten Proben bestimmt wurden, sind in Tabelle 7 dargestellt.

Tabelle 7: Freikalkgehalte nach FRANKE der bei 1000 °C und 1100 °C getemperten Proben

Probe	Zusammensetzung der Probe	Freikalk bei 1000 °C [Ma.-%]	Freikalk bei 1100 °C [Ma.-%]
C3S	100 Ma.-% C <sub>3</sub> S	14	17
C2S	100 Ma.-% C <sub>2</sub> S	1	0
CS	80 Ma.-% C <sub>3</sub> S + 20 Ma.-% C <sub>2</sub> S	13	14
C3A	100 Ma.-% C <sub>3</sub> A	4	0
C4AF	100 Ma.-% C <sub>4</sub> AF	0	0
AF	60 Ma.-% C <sub>3</sub> A + 40 Ma.-% C <sub>4</sub> AF	3	0
AF-HS	20 Ma.-% C <sub>3</sub> A + 80 Ma.-% C <sub>4</sub> AF	0	0
AFS	51 Ma.-% C <sub>3</sub> A + 34 Ma.-% C <sub>4</sub> AF + 15 Ma.-% Dihydrat	11	11
AFS-HS	17 Ma.-% C <sub>3</sub> A + 68 Ma.-% C <sub>4</sub> AF + 15 Ma.-% Dihydrat	2	3
HÜS	100 Ma.-% Hüttensand	0	0

In den Proben C3S und CS, welche 100 bzw. 80 Ma.-% C<sub>3</sub>S enthalten, konnten nach Temperaturbehandlungen bei 1000 °C und 1100 °C signifikante Freikalkgehalte nachgewiesen werden. Dabei traten bei der Behandlungstemperatur von 1100 °C etwas höhere Werte auf als bei 1000 °C. Dies deutet darauf hin, dass bei 1000 °C die Zersetzung der C-S-H-Phasen zu C<sub>2</sub>S und CaO noch nicht abgeschlossen war und deshalb bei einer Erhöhung der Behandlungstemperatur weiteres CaO freigesetzt wurde.

In den C<sub>3</sub>A enthaltenden Proben C3A und AF konnten lediglich bei einer Behandlungstemperatur von 1000 °C geringe Freikalkgehalte von 4 bzw. 3 Ma.-% festgestellt werden. Bei einer Behand-

lungstemperatur von 1100 °C trat kein freier Kalk mehr auf. Offenbar verläuft die Zersetzung der Hydratationsprodukte des  $C_3A$  über eine Zwischenstufe, bei welcher auch Calciumaluminat mit niedrigerem Ca/Al-Verhältnis vorliegen (z. B. Monocalciumaluminat CA), was dazu führt, dass auch freier Kalk präsent ist. Bei einer Behandlungstemperatur von 1100 °C kann in beiden Proben kein freies CaO mehr nachgewiesen werden, was darauf schließen lässt, dass die Neubildung des  $C_3A$  weitgehend abgeschlossen ist.

Bei den Proben AFS und AFS-HS, welche neben Aluminat- und Ferritphase auch Gips als Sulfat-träger enthielten, konnte ebenfalls freier Kalk nachgewiesen werden. Die  $C_3A$ -reichere Probe AFS zeigt dabei mit 11 Ma.-% die deutlich höheren Werte, was darauf hindeutet, dass der freie Kalk in erster Linie bei der Zersetzung des Ettringit bzw. Monosulfat entsteht, welches bei der Hydratation aus dem  $C_3A$  gebildet wurde. Ein Temperatureinfluss ist für die Behandlungstemperaturen von 1000 und 1100 °C nicht zu erkennen.

In allen anderen Proben wurden keine signifikanten Mengen an freiem CaO gefunden.

### 7.3.5 Röntgenografische Phasenanalysen

In der Auswertung der mineralogischen Analysen sind für ausgewählte Proben die Röntgendiagramme für verschiedene Behandlungsstadien (hydratisierte Ausgangsprobe, getemperte Proben, unhydratisierte Referenzprobe) dargestellt. Zur besseren Übersichtlichkeit sowie um einen direkten Vergleich zu ermöglichen, sind die Diagramme so aufgebaut, dass ausgehend von den hydratisierten Proben (untere Kurve) die Behandlungstemperatur nach oben hin ansteigt. Den Abschluss (obere Kurve) bildet die Kurve der nicht hydratisierten Ausgangsprobe. Alle Röntgendiagramme wurden unter gleichen Bedingungen aufgenommen, so dass ein Intensitätsvergleich untereinander möglich ist.

#### *Calciumsilicate*

Die Proben, die Alit und/oder Belit enthielten ( $C_3S$ ,  $C_2S$  und CS), zeigen nach der Hydratation Portlandit. Dabei ist die Hydratation des Alits offensichtlich nahezu vollständig abgeschlossen, was sich durch hohe Portlandit-Intensitäten in den hydratisierten Proben  $C_3S$  (Abbildung 16) und CS (Abbildung 17) sowie fehlende Alit-Peaks bemerkbar macht.

Die XRD-Kurven der Mischprobe CS sind prinzipiell mit denen des reinen  $C_3S$  (Probe  $C_3S$ ) identisch. Dies war auch zu erwarten, da diese Probe 80 Ma.-%  $C_3S$  enthält. Lediglich die Intensitäten für die einzelnen Phasen sind, bedingt durch den Verdünnungseffekt, etwas geringer.

Bei einer Behandlungstemperatur von 600 °C ist der einzige zu beobachtende Effekt die Zersetzung des bei der Hydratation gebildeten Portlandits. Das dabei entstandene CaO kann röntgenografisch nur in geringer Menge nachgewiesen werden, weshalb angenommen werden muss, dass es in einer amorphen oder mikrokristallinen Form vorliegt.

Bei 900 °C treten Röntgenpeaks auf, anhand derer die kristallinen Phasen Larnit ( $\beta$ - $C_2S$ ) und freier Kalk (CaO) identifiziert wurden. Dies deutet auf eine Zersetzung der C-S-H-Phasen hin, wobei die Temperatur für die Neubildung von  $C_3S$  nicht ausreichte, so dass das überschüssige CaO als freier Kalk vorliegt.

Bei 1000 und 1100 °C sind keine prinzipiellen Veränderungen im Vergleich zu einer Temperaturbehandlung bei 900 °C zu beobachten, die Intensitäten der Larnit- und CaO-Peaks nehmen aber zu.

Bei 1400 °C treten Veränderungen auf. Als neue Phase konnte Tricalciumsilicat ( $C_3S$ ) identifiziert werden. Da parallel dazu nur wenig freier Kalk nachgewiesen werden konnte, liegt der Schluss nahe, dass ein Teil des Larnits mit dem CaO unter Bildung von  $C_3S$  reagiert hat.

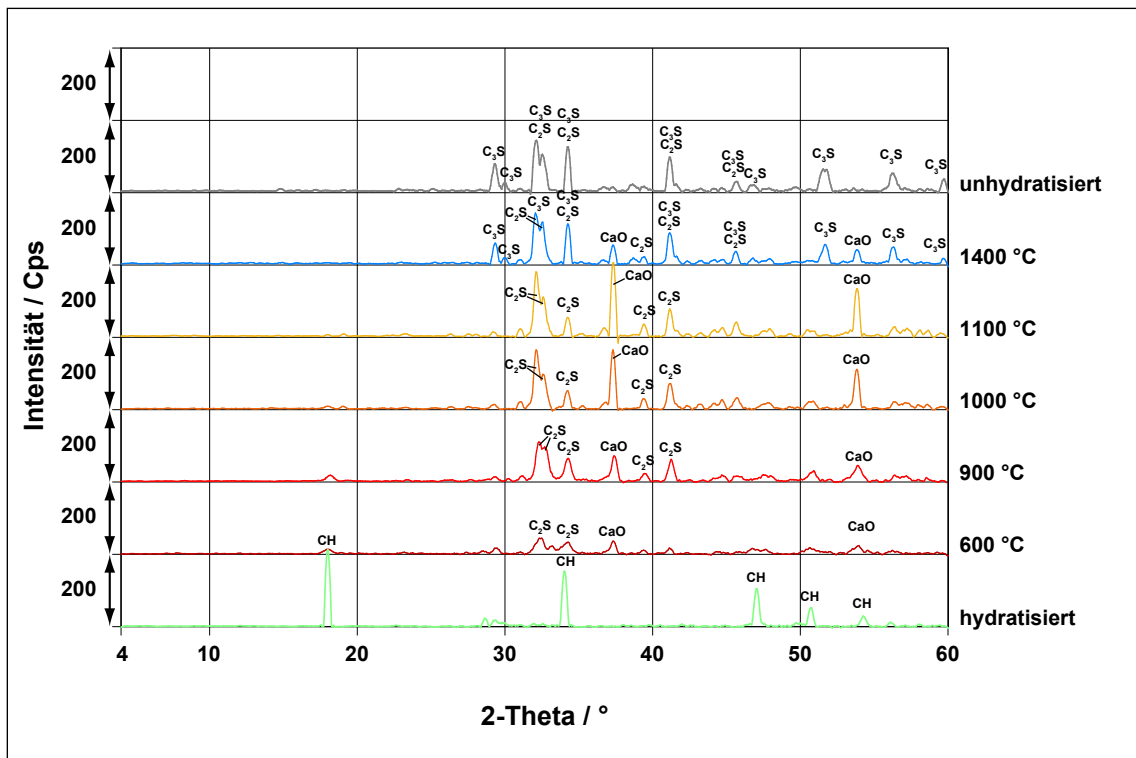


Abbildung 16: Röntgendiagramme der unhydratisierten, der hydratisierten sowie der bei verschiedenen Temperaturen geglähten C<sub>3</sub>S-Probe im Vergleich

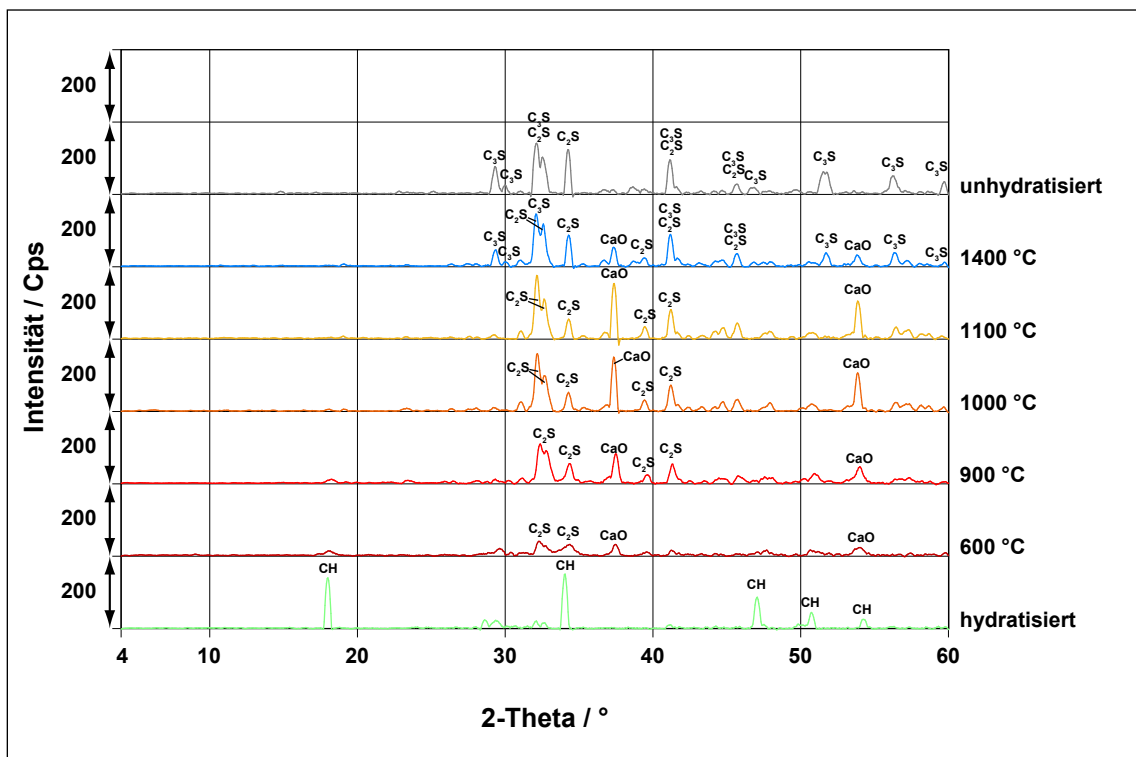


Abbildung 17: Röntgendiagramme der unhydratisierten, der hydratisierten sowie der bei verschiedenen Temperaturen geglähten CS-Probe im Vergleich

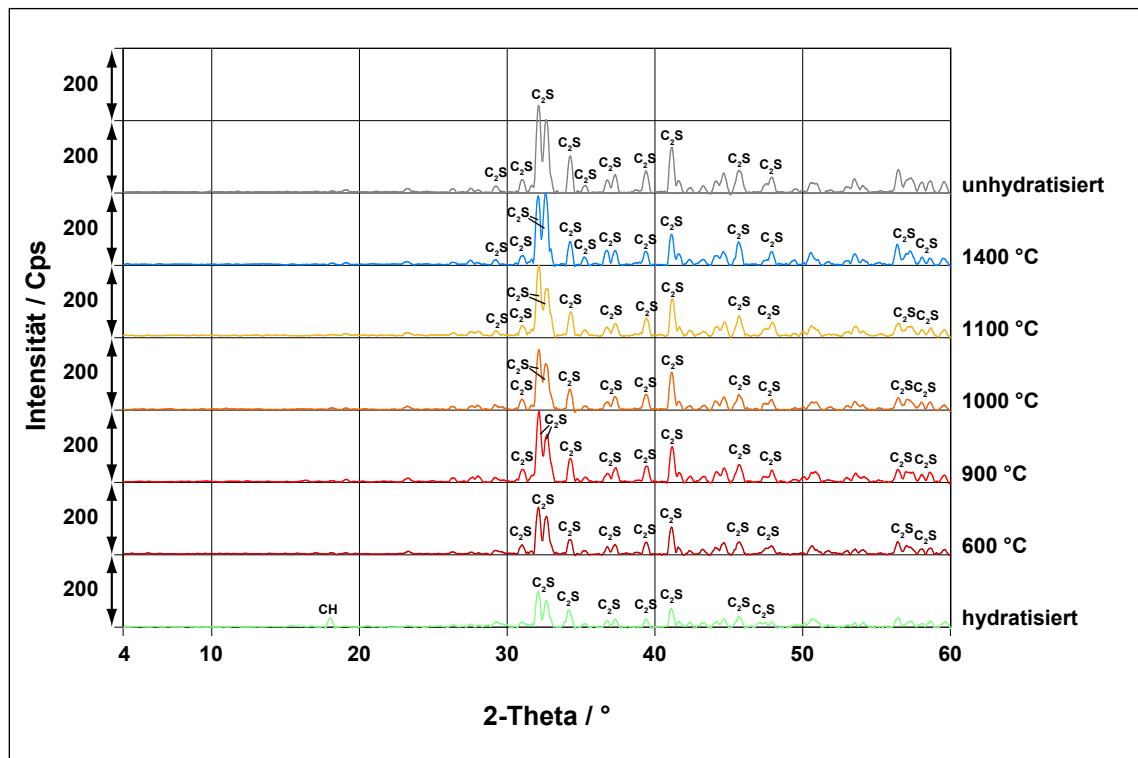


Abbildung 18: Röntgendiagramme der unhydratisierten, der hydratisierten sowie der bei verschiedenen Temperaturen geglähten C<sub>2</sub>S-Probe im Vergleich

Die Tatsache, dass beim Zementbrennen die Bildung von Alit etwa im gleichen Temperaturbereich abläuft, unterstützt diese These. Vergleicht man die Röntgenkurve der bei 1400 °C getemperten Probe mit der des unhydratisierten Ausgangsmaterials (C<sub>2</sub>S), so fällt eine weitgehende Übereinstimmung beider Kurven auf. Die etwas geringeren Intensitäten sind auf eine noch nicht vollständige Umsetzung zurückzuführen, was auch das Vorhandensein von Resten an freiem Kalk erklärt. Bei einer weiteren Temperatursteigerung auf ca. 1450 °C, welche der beim Zementbrennen üblichen Temperatur entspricht, sollten diese Unterschiede allerdings nicht mehr auftreten.

Bei der Probe C<sub>2</sub>S, welche nur aus Belit bestand, zeigten sich sowohl bei der Hydratation als auch bei der Temperung gegenüber der Ausgangsprobe kaum Veränderungen (Abbildung 18). Die Umsetzung des Belits erfolgt bedeutend langsamer, weshalb in der hydratisierten Probe noch Belit-Peaks präsent sind. Auch konnte in der hydratisierten C<sub>2</sub>S-Probe nur eine sehr geringe Portlandit-Intensität gemessen werden was sich mit dem Ergebnis der Portlanditbestimmung nach FRANKE (Abschnitt 7.3.3) deckt.

Beim Glühen der hydratisierten C<sub>2</sub>S-Probe sind keine mineralogischen Veränderungen zu erkennen. Lediglich die Intensität der Larnit-Peaks nimmt deutlich mit steigender Behandlungstemperatur zu und erreicht bei 1400 °C etwa das Niveau der Ausgangsprobe. Es fällt auf, dass bei dieser Probe auch bei sehr hohen Temperaturen von 1400 °C kein Alit gebildet wird, da offenbar kein CaO für die Reaktion zur Verfügung steht. Deshalb treten auch bei Temperaturen von 900 bis 1100 °C keine CaO-Peaks auf.

### Hüttensand

Bei den Proben aus Hüttensand sind nach der Hydratation keine kristallinen Phasen nachweisbar (Abbildung 19, untere Kurve).

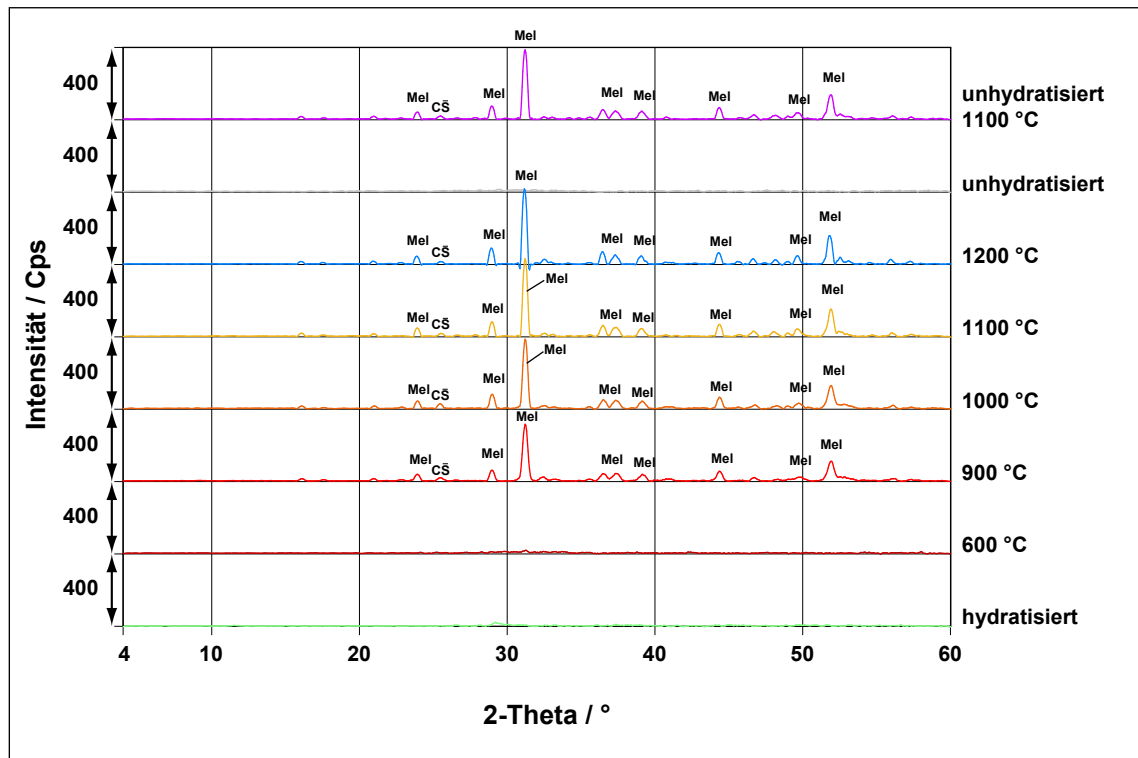


Abbildung 19: Röntgendiagramme der unhydratisierten, der hydratisierten sowie der bei verschiedenen Temperaturen geglähten HÜS-Probe im Vergleich

Da der Hüttensand mit gesättigter  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung zur Hydratation angesetzt wurde, Portlandit-Peaks im Hydratationsprodukt aber nicht nachweisbar sind, liegt der Schluss nahe, dass die Hydratation unter Verbrauch von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  sowie unter Bildung nicht kristalliner Phasen abgelaufen ist. Über den erreichten Umsetzungsgrad können keine Aussagen getroffen werden.

Bei Behandlungstemperaturen ab 900 °C tritt eine kristalline Phase auf, die als Melilith identifiziert wurde. Die Melilithe bilden eine lückenlose Mischkristallreihe zwischen den Endgliedern Gehlenit ( $\text{C}_2\text{AS}$ ) und dem Akermanit ( $\text{C}_2\text{MS}_2$ ). Da Melilith als Hauptbestandteil von kristallinen Hüttensanden auftritt, kann es sowohl aus nicht hydratisierten glasigen Hüttensandanteilen, welche durch die Temperung kristallin wurden, als auch aus den Hydratationsprodukten entstanden sein.

Da der Hüttensand im Ausgangszustand, bedingt durch eine schnelle Abkühlung im Herstellungsprozess, einen sehr hohen Anteil an Glasphase aufweist, verhält er sich röntgen-amorph, das heißt, es sind keine kristallinen Phasen identifizierbar. Um dennoch einen Vergleich mit den getemperten Proben zu ermöglichen, wurde in ein zusätzliches Röntgendiagramm aufgenommen (obere Kurve). Dieses zeigt den unhydratisierten Hüttensand nach einer Temperung bei 1100 °C und langsamer Abkühlung, wodurch es zu einer Kristallisation kommt. In dieser Probe konnte ebenfalls Melilith als Hauptbestandteil des Hüttensandes identifiziert werden. Sie ist nahezu deckungsgleich mit der bei 1200 °C getemperten Probe.

### Aluminate und Ferrite

Bei den Proben mit  $\text{C}_3\text{A}$  (Abbildung 20) und  $\text{C}_4\text{AF}$  (Abbildung 21) entstanden bei der Hydratation ohne Sulfatträger Hexahydrat ( $\text{C}_3\text{AH}_6$ ) bzw. ähnliche Phasen. Die Hydratationsprodukte der Aluminatferritphase sind röntgenografisch praktisch nicht von denen des  $\text{C}_3\text{A}$  zu unterscheiden.



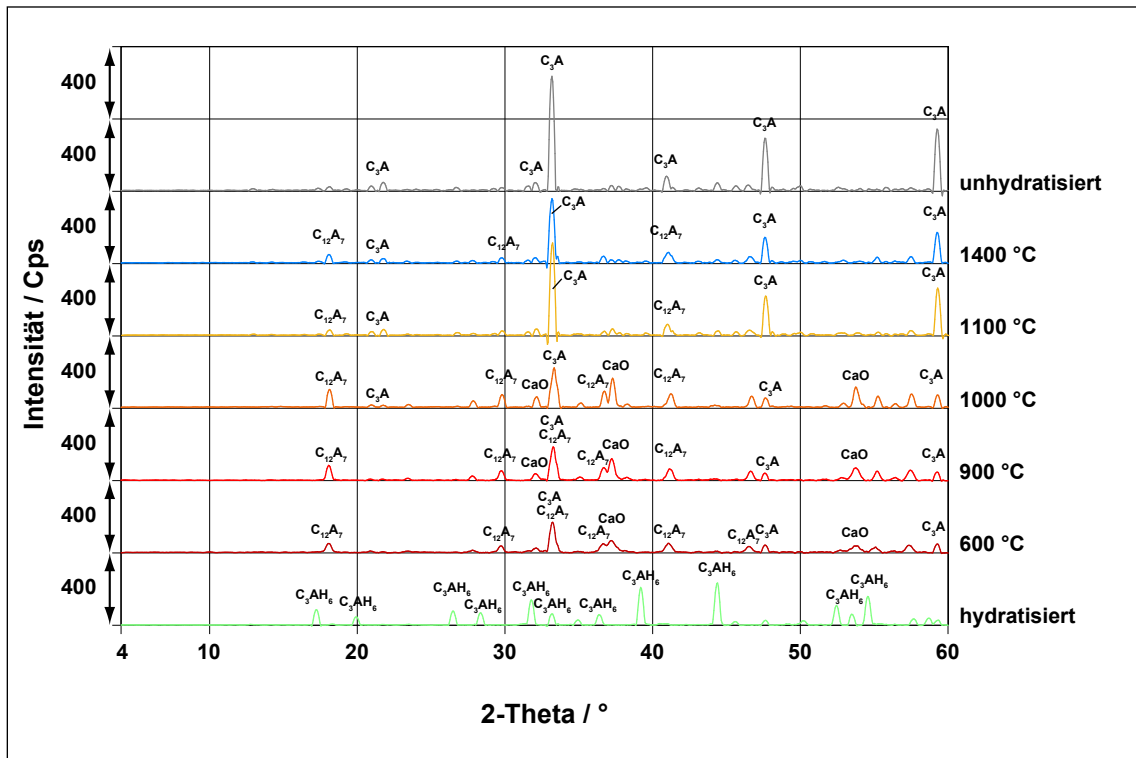


Abbildung 20: Röntgendiagramme der unhydratisierten, der hydratisierten sowie der bei verschiedenen Temperaturen geheizten C<sub>3</sub>A-Probe im Vergleich

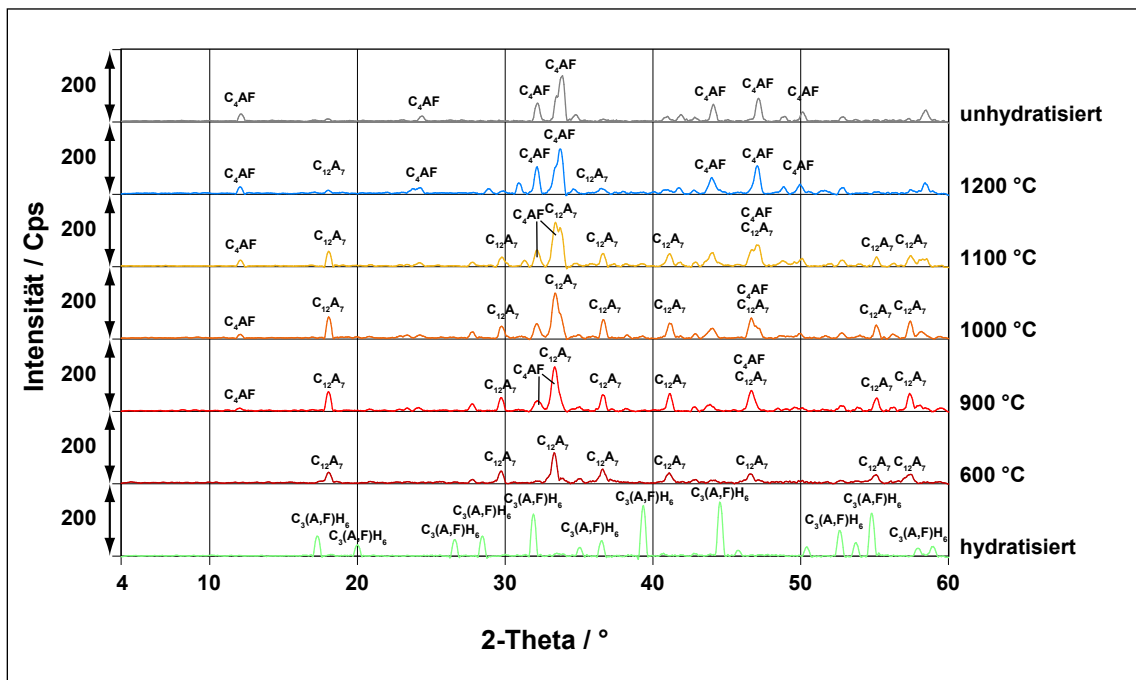


Abbildung 21: Röntgendiagramme der unhydratisierten, der hydratisierten sowie der bei verschiedenen Temperaturen geheizten C<sub>4</sub>AF-Probe im Vergleich



Die Zersetzung des aus Aluminat gebildeten Hexahydrats verläuft bei den Temperaturen 600, 900 und 1000 °C über eine Zwischenstufe, bei der Mayenit ( $C_{12}A_7$ ) gebildet wird. Daneben liegt auf dieser Zwischenstufe freies CaO vor, welches aus der Differenz der CaO-Gehalte des  $C_3A$  und des  $C_{12}A_7$  resultiert. Bei der Behandlungstemperatur von 1100 °C ist praktisch der Ausgangszustand wieder erreicht. Die Hydratation des  $C_3A$  mit Wasser ist also reversibel. Eine weitere Temperaturerhöhung auf 1400 °C führt wegen der beginnenden Schmelzphasenbildung lediglich zu einer Verschlechterung der Kristallinität.

Die thermische Zersetzung des hydratisierten  $C_4AF$  verläuft wie beim hydratisierten  $C_3A$  unter Bildung des Minerals Mayenit ( $C_{12}A_7$ ). Jedoch ist im Gegensatz zu der bei 600 °C getemperten  $C_3A$ -Probe in der  $C_4AF$ -Probe kein freier Kalk präsent, was sich damit erklären lässt, dass der CaO-Anteil des Mayenit höher ist als der des Brownmillerit. Da Mayenit kein Eisenoxid enthält, muss dieses an anderer Stelle gebunden sein. Sehr wahrscheinlich ist das Vorhandensein von Andradit ( $C_3FS_3$  oder  $3CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot 3SiO_2$ ). Jedoch ist dieses Mineral in Gegenwart von Mayenit sehr schwer röntgenografisch nachzuweisen, da seine Peak-Lagen mit denen des Mayenits fast identisch sind. Mayenit und Andradit werden mit steigender Temperatur wieder in Brownmillerit ( $C_4AF$ ) umgewandelt.

Bei der Temperung der hydratisierten Probengemische AF und AF-HS kam es zu einer Überlagerung der Effekte, die bei der Dehydratation der Proben  $C_3A$  und  $C_4AF$  beobachtet wurden.

Entsprechend den Zusammensetzungen der beiden Klinkerphasengemische ist die  $C_3A$ -Rückbildung in der Probe AF und die  $C_4AF$ -Rückbildung in der Probe AF-HS im Röntgendiagramm dominant. Eine gegenseitige Beeinflussung konnte nicht nachgewiesen werden.

In den hydratisierten Proben AFS (Abbildung 22) und AFS-HS (Abbildung 23), welche aus  $C_3A$  bzw.  $C_4AF$  und Gips hergestellt wurden, liegt wie bei den ohne Sulfat hydratisierten Proben AF und AF-HS, Hexahydrat ( $C_3AH_6$ ) vor.

Allerdings deuten die geringeren Intensitäten der Hexahydrat-Peaks auf einen im Vergleich zu den sulfatfreien Proben geringeren Anteil dieses Hydratationsproduktes hin. Des Weiteren wurde Halbcarbonat nachgewiesen.

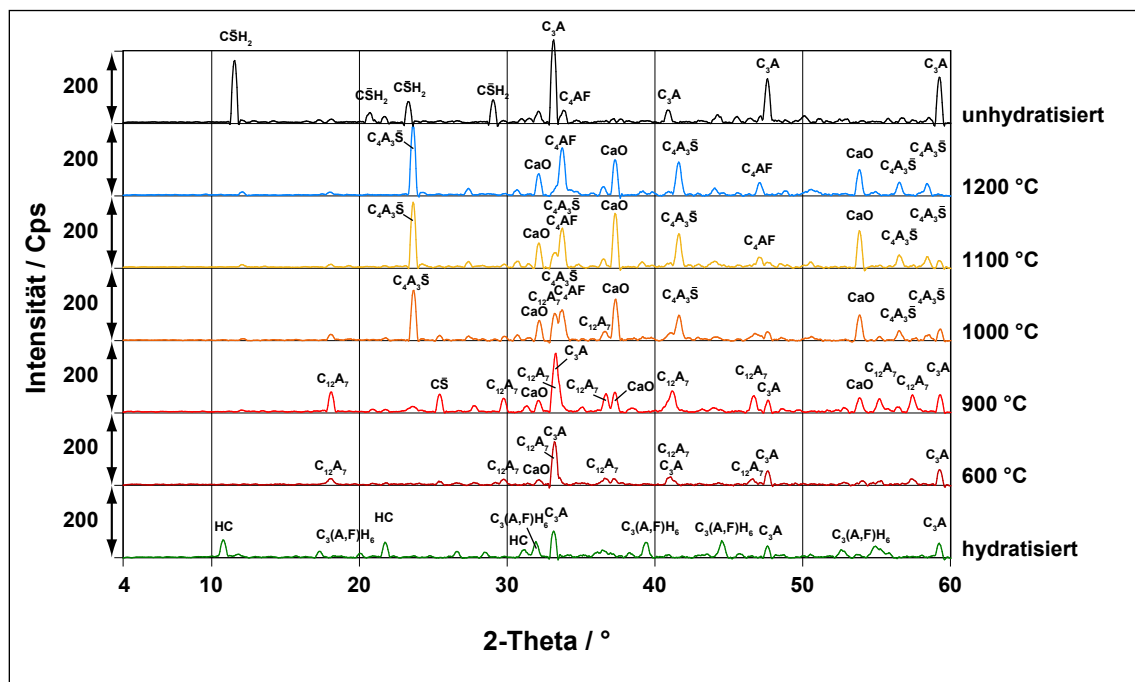


Abbildung 22: Röntgendiagramme der unhydratisierten, der hydratisierten sowie der bei verschiedenen Temperaturen geglühten AFS-Probe im Vergleich

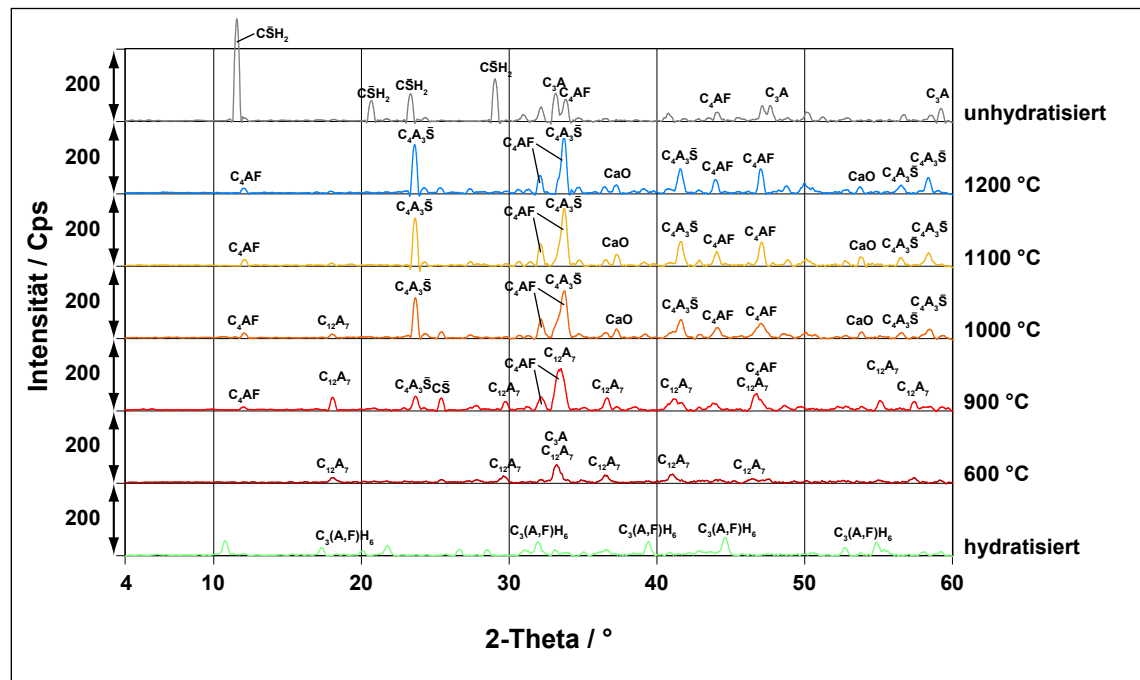


Abbildung 23: Röntgendiagramme der unhydratisierten, der hydratisierten sowie der bei verschiedenen Temperaturen geglühten AFS-HS-Probe im Vergleich

Da diese Phase nur in den Proben gefunden wurde, die Sulfat enthielten, liegt der Schluss nahe, dass sie durch eine Carbonatisierung aus Monosulfat entstanden ist, welches in beiden Proben nicht mehr nachgewiesen werden konnte.

Bis zu einer Temperatur von 900 °C verlaufen die Reaktionen analog zu den sulfatfreien Proben. Zusätzlich konnte bei 900 °C Anhydrit nachgewiesen werden.

Bei 1000 °C trat gegenüber den sulfatfreien Proben eine qualitative Veränderung auf. Das entstandene Zwischenprodukt Mayenit wandelte sich nicht in  $C_3A$  und Brownmillerit um, sondern reagierte mit dem vorhandenen Sulfat unter Bildung der Phase Ye'elim. Diese Phase tritt als wesentlicher Bestandteil in schwindungskompensierten Zementen (Quellzementen) auf und ist nur bis ca. 1300 °C stabil. Oberhalb dieser Temperatur zerfällt es in  $C_3A$  und Anhydrit. Ye'elim enthält deutlich weniger Calciumoxid als  $C_3A$  und  $C_4AF$ , so dass das überschüssige CaO als freier Kalk vorliegt und auch röntgenografisch identifiziert wurde. Der überwiegende Teil des freien Kalks kommt dabei vom  $C_3A$ , da die  $C_3A$ -reichere Probe AFS deutlich größere CaO-Intensitäten zeigt als die Probe AFS-HS, die nur wenig  $C_3A$  enthält.

### 7.3.6 Zusammenfassung der Ergebnisse der Untersuchungen an den hydratisierten Klinkerphasen und Klinkerphasengemischen und sich daraus ergebende Ansätze für eine Identifizierung der Zementart

Aus den Untersuchungen an den aus Klinkerphasen und Klinkerphasengemischen hergestellten Pasten ergeben sich folgende Ansätze für die Identifizierung der Zementart:

- (1) Nur in  $C_3S$  und  $C_2S$  enthaltenden Proben wurde nach der Hydratation Portlandit gefunden. Dabei zeigte die  $C_3S$ -Probe die deutlich größeren Portlandit-Intensitäten. Da  $C_3S$  nur im Portlandzementklinker enthalten ist, deutet ein hoher Portlanditgehalt in der hydratisierten Probe grundsätzlich auf das Vorliegen eines Zementes mit hohem Portlandzementklinkeranteil hin, also auf CEM I- bzw. CEM II/A-Zemente. Bei einem Portlandzement kann der Portlanditgehalt in der hydratisierten Probe als ein Maß für den Alit-Gehalt im Klinker angesehen werden.
- (2) Signifikante Gehalte an freiem  $CaO$  in den bei 1100 °C getemperten Proben deuten auf das Vorliegen von Portlandzementklinker mit hohem  $C_3S$ -Gehalt und/oder hohem  $C_3A$ -Gehalt hin.
- (3) Proben mit Zumahlstoffen, welche niedrigere  $CaO$ -Gehalte aufweisen als der Portlandzementklinker, zeigen nach einer Temperaturbehandlung in Abhängigkeit vom Anteil des Zumahlstoffes (z. B. Hüttensand) kein oder nur geringe Mengen an freiem  $CaO$ .
- (4) Ein weiteres Identifizierungsmerkmal könnte sich aus den Ye'elimit- und/oder Brownmilleritintensitäten der getemperten Proben ergeben, welche möglicherweise Rückschlüsse auf die  $C_3A$ - und  $C_4AF$ -Gehalte der Ausgangszemente zulassen.

Dabei muss beachtet werden, dass vorwiegend Einzelphasen und Gemische von nicht mehr als 3 Ausgangsphasen untersucht wurden. Ein realer Portlandzement besteht aus mindestens 5 Phasen (Alit, Belit, Aluminatphase, Aluminatferritphase, Sulfatträger) und stellt ein weit komplexeres System dar. Diese Komplexität erhöht sich weiter mit dem Hinzukommen von einem (CEM II, CEM III, CEM IV) oder mehreren Zumahlstoffen (CEM II-M, CEM V), so dass von einer Überlagerung mehrerer Effekte auszugehen ist.

## 7.4 Ergebnisse der Untersuchungen auf Abstraktionsebene 2 – Zementsteine

Mit den Untersuchungen an den Zementpasten sollte überprüft werden, ob die Erkenntnisse über das Dehydratationsverhalten von reinen Klinkerphasen und Klinkerphasengemischen, bei denen allerdings maximal zwei der vier Hauptklinkerphasen miteinander kombiniert wurden, auch auf technische Zemente anwendbar sind. Weiter sollte ermittelt werden, welche Verbindungen sich zum Nachweis einer bestimmten Zementart eignen. Die Einflüsse von Gesteinskörnungen wurden durch die Verwendung von Zementpasten zunächst weiterhin ausgeschlossen.

Um eine Identifizierung der Zementart zu ermöglichen, wurden bei der Auswertung der Untersuchungen auf Abstraktionsebene 2 (Zementsteine) und 3 (Mörtel) die einzelnen Proben in 4 Hauptklassen eingeteilt (Tabelle 8). Diese Klassifizierung entspricht einer Zusammenfassung der einzelnen Zementarten zu Gruppen mit vergleichbarer Zusammensetzung.

Innerhalb der Klasse der Portlandzemente (PZ) wurde der  $C_3A$ -Gehalt des Portlandzementklinkers berücksichtigt. Die anderen Klassen werden von Zementen gebildet, welche Zumahlstoffe mit in der Reihenfolge  $KS > HS > PU$  abnehmendem  $CaO$ -Gehalt enthalten. Die Ziffer nach dem Buchstaben charakterisiert dabei jeweils den Gehalt eines die Eigenschaften des Zementes maßgeblich

Tabelle 8: Probenklassen und die zugehörigen Zemente

Hauptklasse Unterklasse	zugehörige Zementarten und deren Eigenschaften	Zementart nach EN 197-1	Proben- anzahl
PZ	klassische Portlandzemente mit variablem $C_3A/C_4AF$ -Verhältnis	CEM I	16
PZ1	sulfatresistente Portlandzemente (HS-Zemente), $C_3A$ -arm	CEM I-HS	2
PZ2	„normale“ Portlandzemente	CEM I	13
PZ3	Weißzemente, $C_3A$ -reich	CEM I	1
KS	Zemente mit Kalkstein als Zumahlstoff	CEM II	6
KS1	Zemente mit einem Kalksteinanteil von 6-20 Ma.-%	CEM II/A-L	6
HS	Zemente mit Hüttensand als Zumahlstoff	CEM II, CEM III	22
HS1	Zemente mit einem Hüttensandgehalt von 6-20 Ma.-%	CEM II/A-S	4
HS2	Zemente mit einem Hüttensandgehalt von 21-35 Ma.-%	CEM II/B-S	6
HS3	Zemente mit einem Hüttensandgehalt von 36-65 Ma.-%	CEM III/A	7
HS4	Zemente mit einem Hüttensandgehalt von 66-85 Ma.-%	CEM III/B	5
PU	Zemente mit puzzolanischen Zumahlstoffen	CEM II, CEM IV	3
PU2(T)	Zemente mit einem Puzzonlangehalt (gebr. Schiefer) von 21-35 Ma.-%	CEM II/B-T	1
PU2(P)	Zemente mit einem Puzzonlangehalt (Trass) von 21-35 Ma.-%	CEM II/B-P	1
PU3	Zemente mit einem Puzzonlangehalt von 36-55 Ma.-%	CEM IV	1

bestimmenden Bestandteils. Das ist in der Hauptklasse PZ der  $C_3A$ -Gehalt, für die Hauptklassen KS, HS und PU der Gehalt des jeweiligen Zumahlstoffes, wobei eine größere Zahl jeweils auch einem höheren Anteil entspricht.

Die Messwerte für Glühverluste, HCl-unlösliche Bestandteile, Portlandit- und Freikalkgehalte sowie die halbquantitativ ermittelten Röntgen-Intensitäten von Proben, welche der gleichen Probenklasse angehören, zeigten zum Teil erhebliche Schwankungen. Aus diesem Grund wurde die Auswertung, wenn mehr als eine Probe vorhanden war, anhand von Messwerte-Bereichen durchgeführt. Die einzelnen Probenklassen sind jeweils auf der y-Achse dargestellt. Die horizontalen Balken charakterisieren den Bereich zwischen dem kleinsten und dem größten Wert, der für die entsprechende Probenklasse gemessen wurde. Der Mittelwert ist dabei als über dem Balken liegende Raute dargestellt. Die Zahl in der Raute gibt an, wie viele Messwerte der Bereich enthält. Wenn nur ein Messwert vorhanden war oder wenn mehrere Messwerte den gleichen Betrag aufwiesen, konnte kein Bereich angegeben werden. In diesen Fällen ist der Messwert im Diagramm nur als Raute dargestellt. Die in den Diagrammen verwendeten Farben charakterisieren die jeweiligen Probenklassen entsprechend Tabelle 8. Im weiteren Text ist zum besseren Verständnis bei der Erwähnung von einzelnen Proben deren Probenklasse stets in Klammern angegeben.

#### 7.4.1 Glühverluste der Zementsteine

Anhand des bei der thermischen Behandlung auftretenden Glühverlustes sind für die Behandlungstemperatur von 600 °C keine signifikanten Unterschiede zwischen den Zementarten erkennbar. Es wurden mittlere Glühverluste zwischen 12 Ma.- und 15 Ma.-% gemessen (Abbildung 24).

Bei 900 °C, 1000 °C und 1100 °C weisen die Proben der Klassen PZ, KS, HS1, HS2 und PU2(T) Glühverluste größer als 16,5 Ma.-% auf, während an den Proben der Klassen HS3, HS4, PU2(P) und PU3 im Durchschnitt kleinere Glühverluste bestimmt wurden. Eine Korrelation des Glühverlustes mit dem Portlandzementklinker-Anteil kann prinzipiell festgestellt werden, mit der Ausnahme, dass die HS1-Proben in diesem Temperaturbereich zum Teil höhere Glühverluste zeigten als die PZ-Proben. Da die HS1-Zemente bei sehr geringen Hüttensandgehalten jedoch eine ähnliche Zusammensetzung aufweisen wie Portlandzemente, kann der höhere Glühverlust auch auf die Klinkerzusammensetzung zurückzuführen sein. Die insgesamt höchsten Werte weisen erwartungsgemäß die Portlandkalksteinzemente (KS1) auf, bei welchem zusätzlich zur Entwässerung

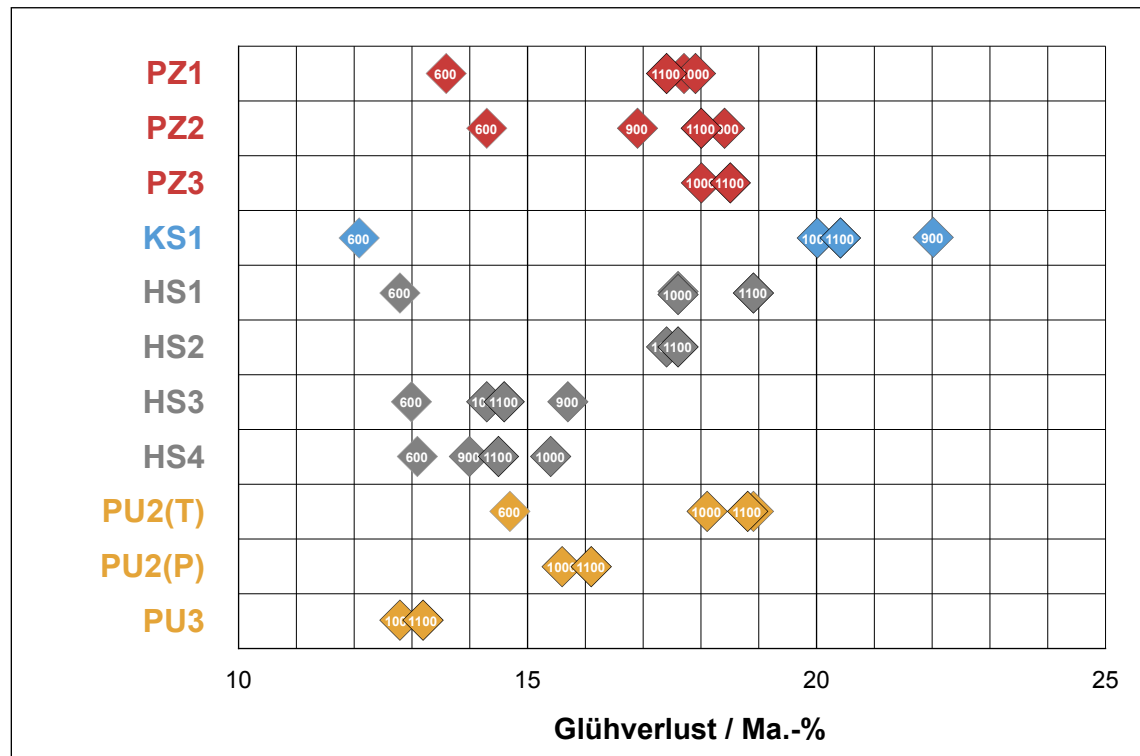


Abbildung 24: Mittlere Glühverluste der Zementsteine bei der Temperung bei 600, 900, 1000 und 1100 °C

des Zementsteins die Kalksteinzersetzung stattfindet. Der ebenfalls hohe Glühverlust der PU2(T)-Probe könnte seine Ursache im Zumahlstoff haben.

Weiterhin wird durch die deutliche Zunahme der Glühverluste ab 900 °C gegenüber denen bei 600 °C deutlich, dass bei 600 °C die Entwässerung der Hydratphasen offensichtlich noch nicht abgeschlossen ist.

Die Bereiche der Einzelwerte der gemessenen Glühverluste nach einer Temperaturlbehandlung bei 1100 °C sind in Abbildung 25 dargestellt. Es zeigt sich, dass insbesondere bei den Zumahlstoffzementen die Werte recht stark um den Mittelwert schwanken, wodurch Überschneidungen zwischen den Probenklassen auftreten.

Insgesamt ergeben sich aus den durch eine Temperung bei 1000 °C bzw. 1100 °C auftretenden Masseverlusten folgende Identifizierungskriterien:

- Bei einem Glühverlust von kleiner als 16 Ma.-% muss es sich um einen Zement mit einem Hüttensand- oder Puzzolangehalt größer als 35 Ma.-% (HS3, HS4 oder PU3) handeln.
- Bei einem Glühverlust größer als 17 Ma.-% ist das Vorliegen eines Zementes mit einem geringen Hüttensand oder Puzzolangehalt wahrscheinlich (PZ, HS1, HS2, PU2(T))
- Bei Glühverlusten unter 20 Ma.-% ist das Vorliegen eines Portlandkalksteinzementes (KS) unwahrscheinlich.

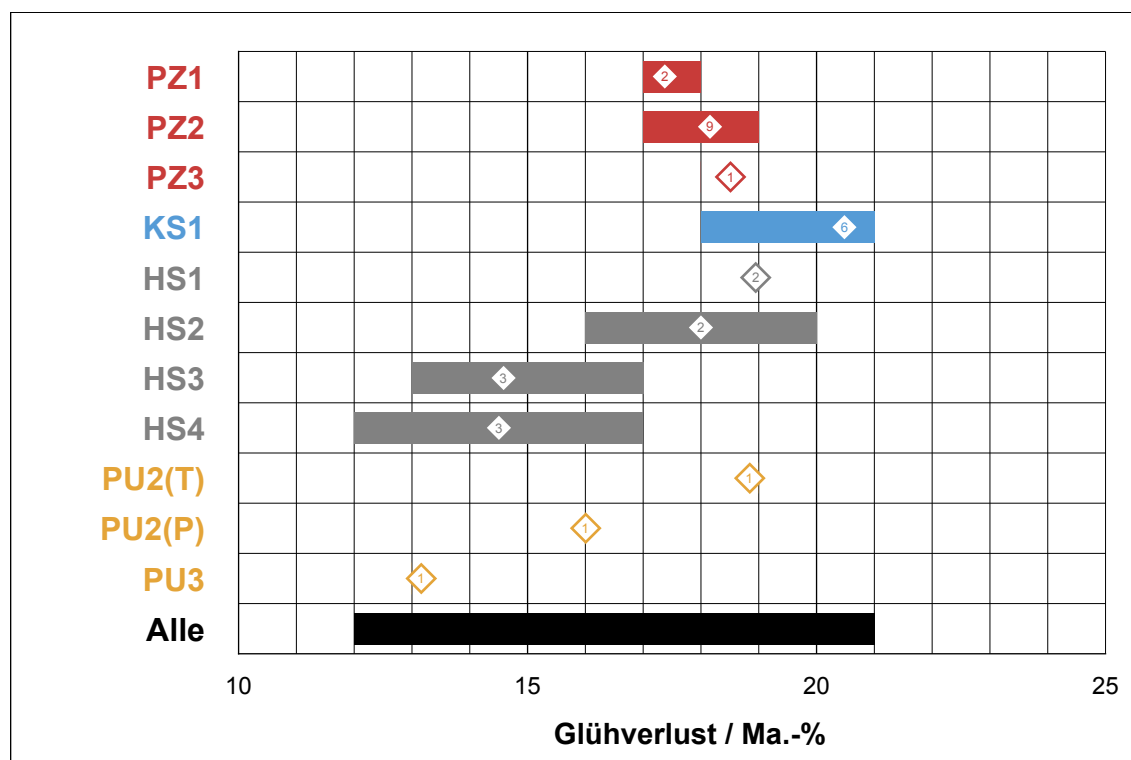


Abbildung 25: Glühverluste der Zementsteine bei 1100 °C

Auf der Basis der Klinkerphasenzusammensetzung nach BOGUE sowie der Hydratationsgleichungen für Portlandzemente kann die theoretische Wasserbindung bei der Hydratation und daraus der theoretische Glühverlust des aus dem Portlandzementklinker und dem Abbinde-regler gebildeten Zementsteins berechnet werden. Tabelle 9 zeigt die Ergebnisse auf der Basis der Reaktionsgleichungen für eine durchschnittliche C-S-H-Phasenzusammensetzung von  $C_3S_2H_3$ . Es zeigt sich, dass die gemessenen Ergebnisse systematisch um 2-6 Ma.-% geringer sind als die berechneten Werte. Ursache hierfür kann neben den bekannten Abweichungen der Phasenzusammensetzung von den BOGUE-Werten eine unvollständige Hydratation der Proben oder eine abweichende Stöchiometrie der Hydrationsreaktion sein.

Tabelle 9: Vergleich der theoretischen Glühverluste mit den gemessenen Glühverlusten für die Zementsteine der Portlandzement-Proben

Zementstein	theoretisch gebundene Hydratwassermenge [g/g Zement]	theoretischer Glühverlust ZS [Ma.-%]	gemessener Glühverlust ZS [Ma.-%]	Abweichung Glühverlust ZS [Ma.-%]
A01	0,294	22,7	17,6	-5,1
A02	0,303	23,2	18,7	-4,5
A03	0,298	23,0	18,4	-4,5
A04	0,301	23,2	17,7	-5,4
A05	0,302	23,2	19,2	-4,0
A08	0,313	23,8	18,8	-5,0
A11	0,327	24,6	17,0	-7,7
A12	0,316	24,0	17,4	-6,6
A13	0,296	22,8	18,5	-4,3
A14	0,310	23,6	17,4	-6,3
A15	0,316	24,0	17,8	-6,2
A16	0,307	23,5	18,3	-5,2

Außerdem kann abgeschätzt werden, welche Glühverluste Portlandkalksteinzement-Proben in Abhängigkeit von Zumahlstoffgehalt aufweisen sollten. Unter der Voraussetzung einer vollständigen Hydratation sowie der Annahme, dass die Probe außer Portlandzementklinker, Abbinderegler, chemisch gebundenem Wasser und Kalkstein keine anderen Bestandteile enthält, kann aus dem Glühverlust der Kalksteingehalt des Zementes berechnet werden.

$$KS_Z = \frac{10000 \cdot (GV - GV_{PZS})}{(100 - GV_{PZS}) \cdot (GV_{KS} - GV_{PZS})} \quad [\text{Ma.} - \%] \quad (53)$$

mit:

$GV$  Glühverlust der Probe in Ma.-%

$GV_{PZS}$  Glühverlust des PZ-Zementsteins in Ma.-%

$GV_{KS}$  Glühverlust des Kalksteins in Ma.-%

Zu Abschätzung der praktischen Anwendbarkeit von Gleichung (53) wurde für alle 6 untersuchten CEM II/A-L-Proben  $KS_Z$  unter folgenden Annahmen berechnet:

- Der zugemahlene Kalkstein besteht zu 100 % aus Calcit. Der Glühverlust entspricht dann dem stöchiometrischen  $CO_2$ -Anteil des Calcits von 44 Ma.-%.
- Die Schwankungsbreite der Glühverluste von Zementsteinen aus reinen Portlandzementen ist gering und liegt zwischen 17 und 18 Ma.-%.

Tabelle 10: Vergleich der rechnerisch ermittelten Kalksteingehalte der Portlandkalksteinzement-Proben in Abhängigkeit vom Glühverlust des zumahlstofffreien Zementsteins

Zementstein	GV ZS gemessen [Ma.-%]	$KS_Z$ für $GV_{PZS}=18,0$ Ma.-% [Ma.-%]	$KS_Z$ für $GV_{PZS}=17,0$ Ma.-% [Ma.-%]
B03	21,5	16,3	20,0
B10	21,1	14,5	18,2
B11	19,1	5,0	9,2
B12	18,5	2,2	6,5
B16	21,1	14,6	18,4
B17	21,3	15,3	19,0

Tabelle 10 zeigt die Ergebnisse für die gemessenen Glühverluste der CEM II/A-L-Zementsteinproben für angenommene Glühverluste des zumahlstofffreien Zementsteins von 17 Ma.-% und 18 Ma.-%. Es ist erkennbar, dass sich die berechneten Werte schon bei der Annahme von geringfügig anderen Glühverlusten der zumahlstofffreien Zementsteine stark ändern. Ein grobe Abschätzung der Kalksteingehalte ist aber dennoch möglich.

#### 7.4.2 Chemisch bestimmte Portlanditgehalte der Zementsteine

Abbildung 26 zeigt die Bereiche der chemisch bestimmten Portlanditgehalte für die verschiedenen Zementklassen. Bei den aus den Portlandzementen (PZ) hergestellten Pasten wurden Portlanditgehalte von 4 bis 15 Ma.-% (Mittelwert 9 Ma.-%) gemessen. Erwartungsgemäß zeigt der Zement mit der Festigkeitsklasse 52,5 (A10) den höchsten Portlanditgehalt.

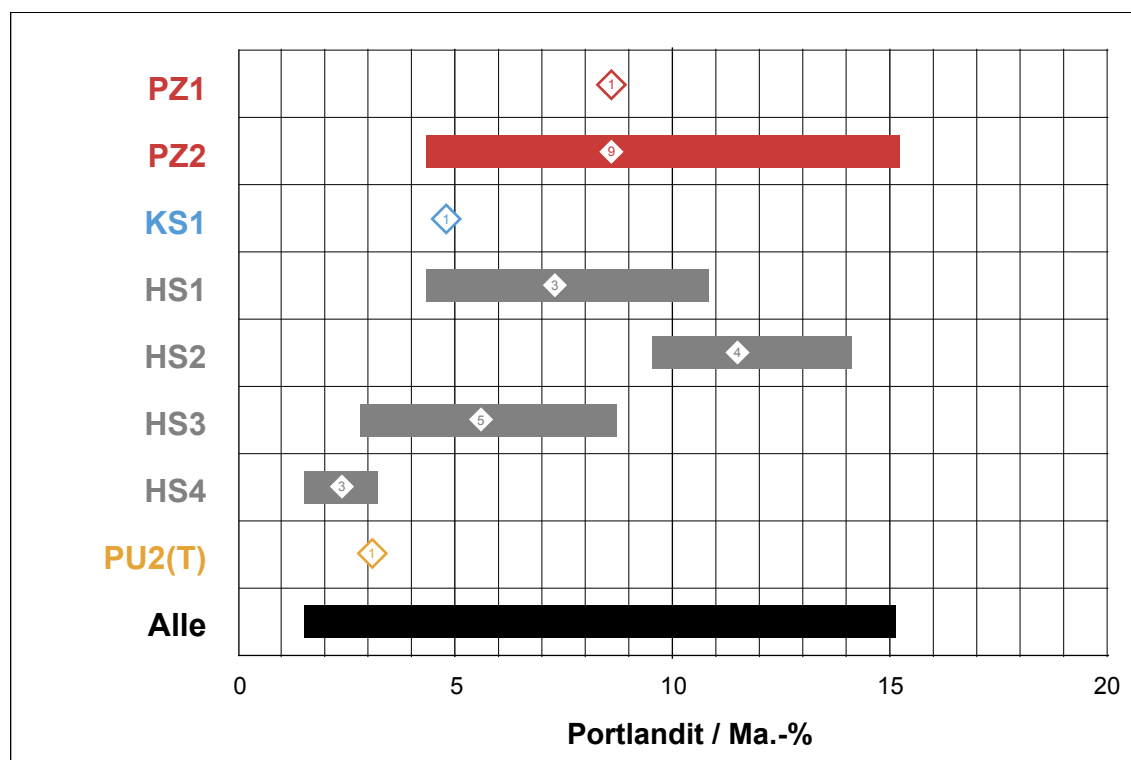


Abbildung 26: Chemisch bestimmte Portlanditgehalte der Zementsteine

Im Gegensatz zum Glühverlust wirkt sich der Kalksteinanteil der KS1-Probe (CEM II/A-L) nicht erhöhend sondern sogar verringernd auf den Portlanditgehalt im Zementstein aus, da der Kalkstein praktisch nicht an den Hydratphasenbildungen beteiligt ist und den Portlandit bildenden Portlandzementklinker „verdünnt“.

Bei den aus den Zementen der Klasse HS hergestellten Pasten ist eine Reduzierung der Portlanditgehalte gegenüber den CEM I-Proben erst bei Hüttensandgehalten größer 65 Ma.-% nachzuweisen. Die Portlandhüttenzemente der Klasse HS2 (CEM II/B-S) zeigten mit 12 Ma.-% im Durchschnitt sogar höhere Portlanditgehalte als die Portlandzemente. Auffällig ist lediglich der mit 3 Ma.-% geringe Portlanditgehalt der Puzzolan enthaltenden PU2(T)-Probe (CEM II/B-T).

Insgesamt muss festgestellt werden, dass die ermittelten Werte für die Portlanditgehalte innerhalb der Probenklassen unerwartet stark schwanken (Tabelle 11).

Tabelle 11: Vergleich der theoretischen Portlanditgehalte mit den gemessenen Portlanditgehalten Zementsteine der Portlandzement-Proben

Zementstein	theoretisch gebildete Portlanditmenge [g/g Zement]	theoretischer Portlanditgehalt ZS [Ma.-%]	gemessener Portlanditgehalt ZS [Ma.-%]	Abweichung [Ma.-%]
A01	0,25	19,0	10,5	-8,6
A02	0,31	23,9	5,2	-18,7
A03	0,26	20,0	4,8	-15,2
A04	0,29	22,1	8,6	-13,5
A05	0,25	19,1	6,2	-12,9
A06	0,12	9,4	10,2	0,8
A07	0,31	23,8	12,4	-11,4
A08	0,29	22,3	4,2	-18,1
A09	0,30	22,8	8,6	-14,2
A10	0,33	24,8	15,1	-9,7



Außerdem liegen sie, insbesondere bei den Portlandzementen, deutlich unter den Gehalten von 19 - 25 Ma.-%, welche sich rechnerisch - z. B. basierend auf den Hydratationsgleichungen (31), (32), (38) und (39) - aus der Phasenzusammensetzung der verwendeten Zemente ermitteln lassen. Eine Ausnahme bildet lediglich die Belitzementprobe A06, bei der der gemessene Portlanditgehalt nahezu mit dem theoretischen Wert übereinstimmt.

### 7.4.3 Chemisch bestimmte Freikalkgehalte der getemperten Zementsteine

Wie Abbildung 27 im Überblick zeigt, traten bei einer Behandlungstemperatur von 600 °C mit 11 Ma.-% die höchsten Freikalkgehalte bei den Portlandzementen (PZ) auf.

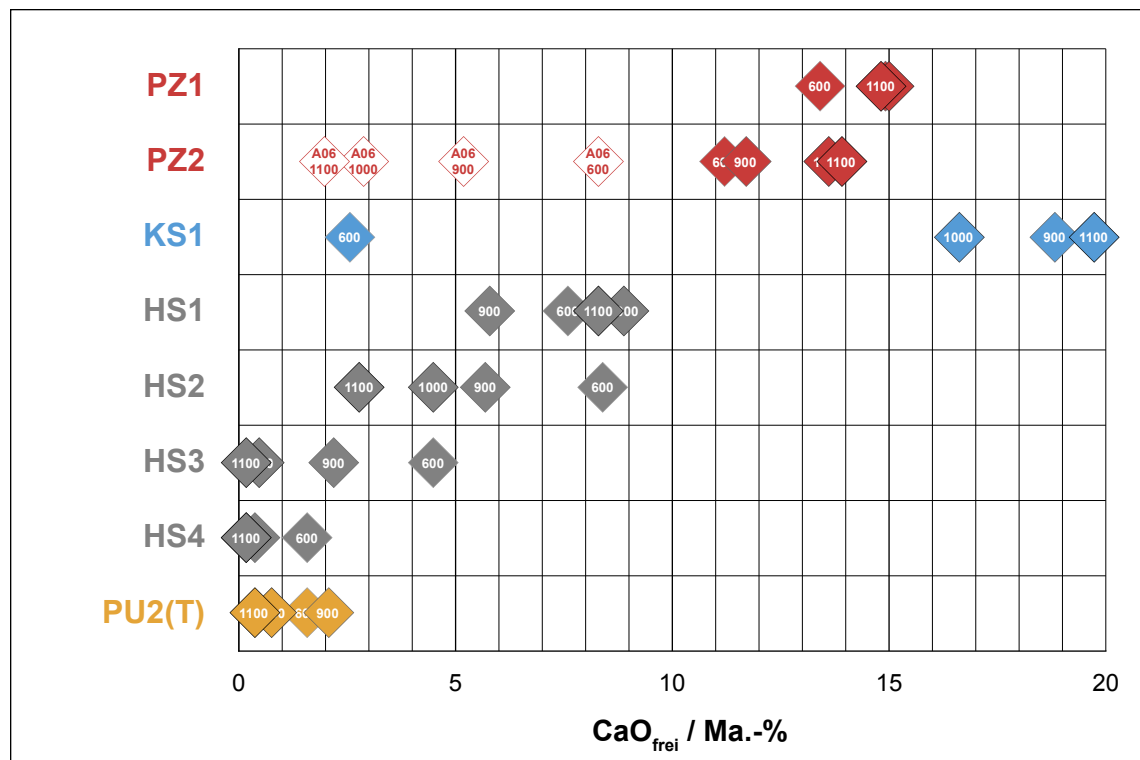


Abbildung 27: Mittlere Freikalkgehalte der bei 600, 900, 1000 und 1100 °C getemperten Zementsteine

Probe A06 zeigte einen von den anderen Portlandzementen abweichenden sehr niedrigen Freikalkgehalt. Sie wurde deshalb im Diagramm separat dargestellt. Ebenfalls deutlich niedrigere Werte als die „normalen“ Portlandzement-Proben wiesen bei 600 °C alle Zumahlstoffzement-Proben auf. Dabei ist sowohl eine Korrelation mit dem Zumahlstoffanteil als auch mit dem CaO-Gehalt der Zumahlstoffe erkennbar. Letzteres gilt jedoch mit der Einschränkung, dass sich das in den Zumahlstoffen enthaltene CaO während der Behandlung reaktiv verhält. Dies scheint beim Hüttensand zuzutreffen, weshalb dieser im Vergleich mit den Puzzolanen bei gleichem Zumahlstoffanteil höhere Freikalkgehalte zeigt (Vergleich: HS2 - PU2). Kalkstein als Zumahlstoff ist bei 600 °C jedoch stabil, weshalb die KS1-Probe einen geringen Freikalkgehalt aufweist (Vergleich: KS1 - HS1).

Bei Behandlungstemperaturen von 900 °C und höher steigt der Freikalkgehalt bei den PZ-Proben an. Auch bei den KS-Proben ist, bedingt durch die thermische Zersetzung des Kalksteins, eine extreme Erhöhung des Freikalkgehaltes festzustellen. Dagegen zeigen die anderen Zumahlstoffzement-Proben ein gegensätzliches Verhalten, also einen mit steigender Behandlungstemperatur

geringer werdenden Freikalkgehalt. Es kann davon ausgegangen werden, dass sich bei Behandlungstemperaturen oberhalb von 600 °C zwei Vorgänge überlagern, welche die entstehende Freikalkmenge in entgegengesetzter Richtung beeinflussen:

- (1) weitere thermische Zersetzung von Hydratationsprodukten und Calcit unter Freisetzung von CaO
- (2) Reaktion von  $\text{SiO}_2$ - und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -reichen Bestandteilen der Zumahlstoffe (Hüttensand, Puzzolane) mit freiem CaO

Während der erste Vorgang das Verhalten der Portland- und Portlandkalksteinzemente dominiert, beeinflusst der zweite Vorgang maßgeblich das Verhalten der anderen Zumahlstoffzemente, insbesondere derer mit hohen bzw. kalkarmen Zumahlstoffanteilen (HS2, HS3, HS4, PU2). Die Probenklasse HS1 zeigt ein unstetes Verhalten (Senkung des Freikalkgehaltes bei 900 °C, dann bei 1000 °C wieder Erhöhung), was darauf schließen lässt, dass beide o. g. Vorgänge einen erheblichen Einfluss ausüben.

Die lediglich für die Behandlungstemperatur von 1100 °C dargestellten Bereiche der Freikalkgehalte (Abbildung 28) zeigen, dass der Freikalkgehalt ein Kriterium sein könnte, da bei den hier analysierten Proben fast keine Überschneidungen zwischen den Probenklassen auftraten.

Der Portlandzement A06 ist hinsichtlich der Freikalkgehalte in Abhängigkeit von der Behandlungstemperatur nicht mit den anderen Portlandzementen vergleichbar. Er zeigt vielmehr das Verhalten eines HS2-Zementes. Das korreliert mit der Tatsache, dass der Ausgangszement A06 einen sehr niedrigen Gesamtkalkgehalt aufweist (siehe chemische Analyse Anhang). Bei der Abschätzung der Gehalte an Klinkerphasen nach BOGUE ergab sich hier ein negativer Wert für den  $\text{C}_3\text{S}$ -Gehalt. Deshalb kann davon ausgegangen werden, dass sowohl im Ausgangszement als auch in den bei 900 °C oder höher getemperten Proben der gesamte Kalk im Belit gebunden ist und somit kein Alit auftritt. In einem solchen Fall spricht man von einem Belit-Zement.

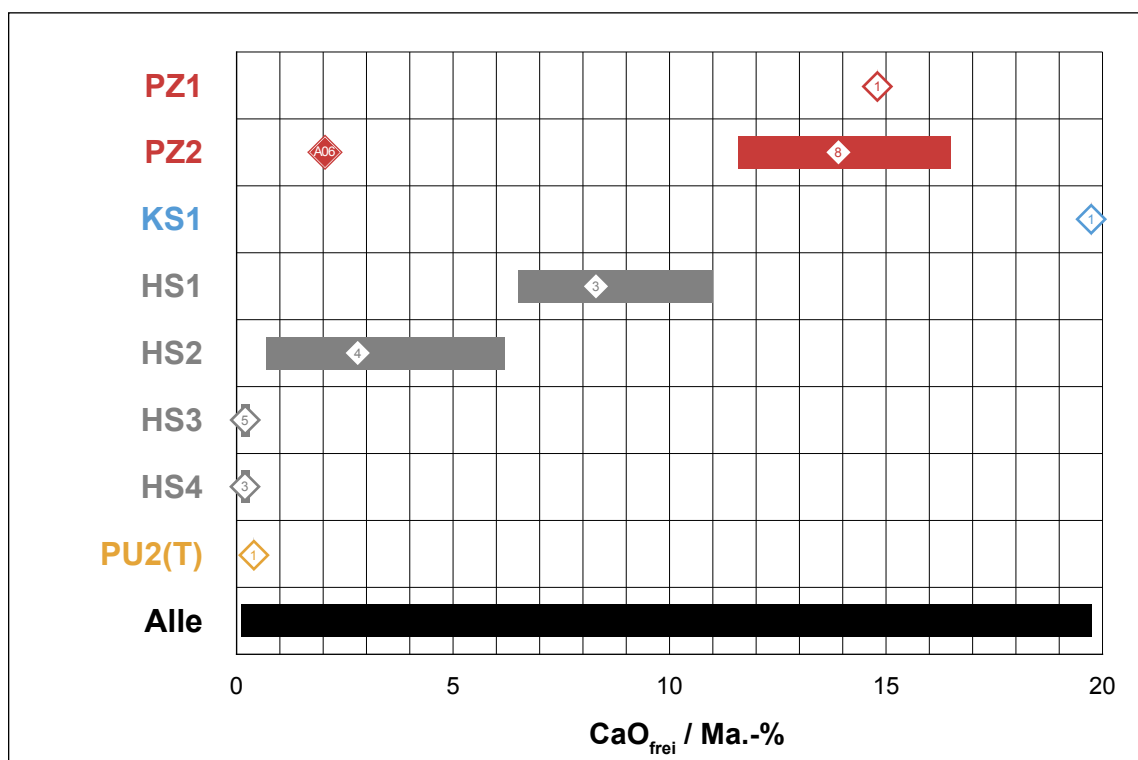


Abbildung 28: Freikalkgehalte der bei 1100 °C getemperten Zementsteine

Insgesamt ergeben sich hinsichtlich der gemessenen Freikalkgehalte nach Temperaturbehandlungen bei 600, 900, 1000 und 1100 °C folgende Identifizierungsmöglichkeiten:

- Nach der Temperaturbehandlung bei 600 °C traten bei den Portlandzement-Proben mit Werten größer als 7 Ma.-% deutlich höhere Freikalkgehalte auf als bei allen anderen Proben. Innerhalb der Klasse der Portlandzement-Proben waren die Schwankungen sehr groß. Besonders geringe Freikalkwerte unter 2 Ma.-% zeigten die CEM II/B-T sowie die CEM III-Proben. Bei der CEM III/B-Probe lag der gemessene Freikalkgehalt unter 1 Ma.-%.
- Bei der Portlandkalksteinzement-Probe ist ab einer Behandlungstemperatur von 900 °C ein sprunghafter Anstieg des Freikalkgehaltes auf über 15 Ma.-% nachweisbar, welcher aus der Zersetzung des zugemahlten Kalksteins resultiert. Bei den Zementen mit puzzolanischen Zumahlstoffen PU2(T) und PU2(P) sanken die Freikalkwerte bereits bei Behandlungstemperaturen ab 1000 °C auf unter 1 Ma.-%, was auf eine Reaktion des freien Kalkes mit dem Puzzolan hindeutet. Nach einer Temperaturbehandlung von 1100 °C ergaben sich bei den CEM II-Zementsteinen Freikalkgehalte zwischen 0 und 18 Ma.-%. An der unteren Grenze dieses Bereiches befinden die Zemente mit puzzolanischen Zumahlstoffen, an der oberen Grenze der Portlandkalksteinzement. Bei den CEM II-S-Proben, welche den latent-hydraulischen Hüttensand als Zumahlstoff enthalten, hängt der Freikalkgehalt nach der Temperaturbehandlung bei 1100 °C offensichtlich vom Hüttensandgehalt ab. An den HS1-Proben (CEM II/A-S) wurden mit Werten von 7 bis 11 Ma.-% Freikalkgehalte gemessen, die nahe am Bereich der normalen Portlandzemente liegen. Hingegen wiesen die HS2-Proben (CEM II/B-S) mit Freikalkgehalten von 1 bis 6 Ma.-% deutlich geringere Werte auf.
- Nach einer Temperung bei 1100 °C lagen die Freikalkwerte aller HS3- und HS4-Proben (CEM III) deutlich unter 1 Ma.-%. Dies sowie das Verhalten der HS2-Proben deutet auf eine Reaktion des freien CaO mit dem Hüttensand hin, wobei die mindestens im Hochofenzement enthaltenen 36 Ma.-% Hüttensand offensichtlich ausreichen, um den gesamten freien Kalk zu binden.
- Bereits bei der Betrachtung der Freikalkwerte nach der Temperaturbehandlung bei 1100 °C ist eine Unterscheidung zwischen CEM I- und CEM II/A-L-Proben möglich. Wesentlich besser lassen jedoch sich insbesondere diese beide Zementarten dadurch voneinander unterscheiden, dass die Veränderung des Freikalkwertes zwischen den Behandlungstemperaturen von 600 und 1100 °C betrachtet wird. Während das Verhältnis  $\text{CaO}_{\text{frei, 1100}}/\text{CaO}_{\text{frei, 600}}$  bei den Portlandzementproben zwischen 0,94 und 1,69 lag, wies die CEM II/A-L-Probe einen Wert von 6,7 auf. Auch der Wert von kleiner 1 für die CEM II/B-T- und die CEM III-Proben grenzt diese deutlich von allen anderen Proben ab.

Abbildung 29 und Abbildung 30, in denen die Gehalte an freiem Kalk der PZ-Proben sowie der HS-Proben nach Temperaturbehandlungen bei 600 °C und 1100 °C in Abhängigkeit von den Portlanditgehalten der unbehandelten Zementsteine dargestellt sind, können als „Schlüsselbilder“ angesehen werden, da sie die Argumentationsbasis für die späteren Phasenrechnungen liefern. Die Gerade  $\text{CaO} = 0,757 \text{ Ca(OH)}_2$  repräsentiert das stöchiometrische Umrechnungsverhältnis von  $\text{Ca(OH)}_2$  in CaO. Die aus dem Zement A06 hergestellte Probe wurde wegen der Besonderheiten dieses Zementes unabhängig von den anderen PZ-Proben betrachtet.

Bei den Hüttensand enthaltenden HS-Proben liegen nach einer Temperaturbehandlung bei 600 °C die Wertepaare entlang der Stöchiometrie-Linie, wobei die Regressionsgerade praktisch identisch mit dieser ist. Demgegenüber wurden an den PZ-Proben bei gleichen Portlanditgehalten in den unbehandelten Zementsteinen nach einer Temperung bei 600 °C deutlich höhere Freikalkgehalte

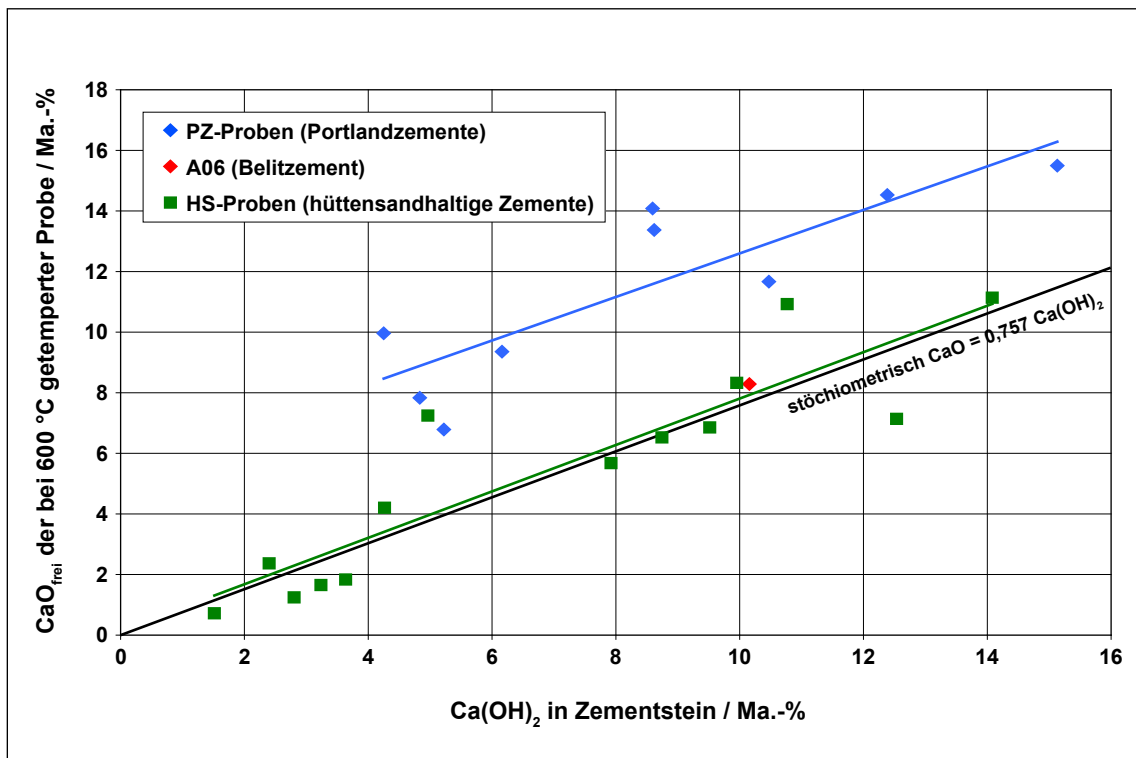


Abbildung 29: Verhältnis der chemisch bestimmten Gehalte an freiem CaO der bei 600 °C getemperten Zementsteine in Abhängigkeit von den Gehalten an Ca(OH)<sub>2</sub> der unbehandelten Zementsteine

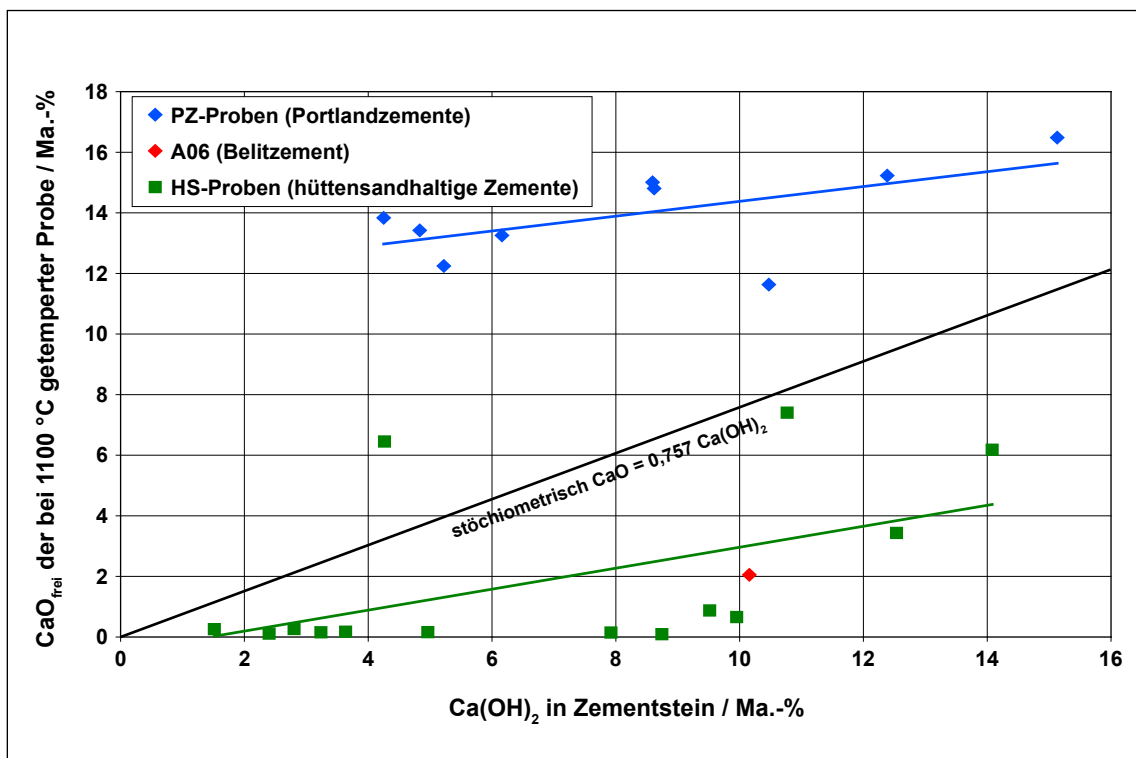


Abbildung 30: Verhältnis der chemisch bestimmten Gehalte an freiem CaO der bei 1100 °C getemperten Zementsteine in Abhängigkeit von den Gehalten an Ca(OH)<sub>2</sub> der unbehandelten Zementsteine

gemessen, wobei auch hier der Anstieg der Regressionsgeraden identisch mit dem der Stöchiometrie-Linie ist. Ein Teil des in den PZ-Proben gemessenen freien Kalks kann also nicht bei der Zersetzung des Portlandits entstanden sein. Es muss demzufolge aus anderen Hydratphasen stammen. Als Ursache für die höheren Freikalkgehalte kommt eine beginnende C-S-H-Zersetzung in Frage, insbesondere weil die bei der Hydratation des Portlandzementklinkers entstehenden C-S-H-Phasen im Vergleich zu den bei der Hydratation des Hüttensandes entstehenden einen höheren CaO-Gehalt aufweisen.

Mit zunehmender Behandlungstemperatur wird die Abhängigkeit des Freikalkgehaltes der getemperten Proben vom Portlanditgehalt der unbehandelten Proben geringer und ist bei 1100 °C kaum noch nachweisbar. Der Gehalt an freiem CaO wird in erster Linie von der weiteren Zersetzung der C-S-H-Phasen und der Bildung neuer Phasen oberhalb 600 °C bestimmt (siehe auch Abschnitt 7.1.5). Welcher der beiden Einflussfaktoren den Freikalkgehalt in der getemperten Probe bestimmt, hängt von der Zusammensetzung der Probe und damit von der Zementart ab. Bei den CEM I-Proben nimmt der Freikalkgehalt durch die Zersetzung der C-S-H-Phasen zu. Bei den Zementen mit Hüttensand als Zumahlstoff stehen durch die höheren SiO<sub>2</sub>- und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalte offenbar Reaktionspartner für das CaO zur Verfügung, wodurch weniger Freikalk entsteht. Bei diesen Zementen konnten signifikante Mengen von freiem Kalk nur noch an einigen HS1- und HS2-Proben gemessen werden. Bei den HS3- und HS4-Proben ist praktisch kein freier Kalk mehr vorhanden.

Die Ergebnisse der Messungen des freien Kalks deuten darauf hin, dass an den Reaktionen, die bei einer Temperaturbehandlung bei 1100 °C ablaufen, mehrere Phasen des Zementsteins beteiligt sind, und somit der Gehalt an freiem CaO in der getemperten Probe sowohl vom Gesamtkalkgehalt des Zementes als auch von den Gehalten an SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> abhängt. Es kann also vom Freikalkgehalt auf eine Kennzahl geschlossen werden, welche das Verhältnis zwischen dem Kalkgehalt (CaO, z. T. MgO) und den sogenannten Hydraulefaktoren (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) repräsentiert. Üblicherweise als Kalkstandard I oder unter Berücksichtigung der Tatsache, dass MgO bis zu 2 Ma.-% CaO substituieren kann, als Kalkstandard III bei den Portlandzementklinkern zum Einsatz kommend, ist dieses Verhältnis im Fall einer Temperaturbehandlung auch auf Zementsteine anwendbar, die sich aus Zumahlstoffzementen gebildet haben, da davon ausgegangen werden muss, dass alle Zementbestandteile an den Reaktionen beteiligt sind.

$$KSt\ I = \frac{100 \cdot CaO}{2,8 SiO_2 + 1,1 Al_2O_3 + 0,7 Fe_2O_3} \quad (54)$$

$$KSt\ III = \frac{100 \cdot (CaO + 0,75 MgO)}{2,8 SiO_2 + 1,18 Al_2O_3 + 0,65 Fe_2O_3} \quad (55)$$

Im folgenden werden diese, auf die gesamte Probe bezogenen Verhältniszahlen als *KSt I\** bzw. *KSt III\** bezeichnet. Die für eine Auswahl der eingesetzten Zemente aus der chemischen Analyse berechneten *KSt III\**-Werte sind in Tabelle 12 dargestellt.

Abbildung 31 zeigt, dass bei den Proben, in welchen *KSt III\** größer als 85 ist, nach der Temperaturbehandlung bei 1100 °C stets Freikalkgehalte größer 6 Ma.-% gemessen wurden. Bei einem Wert kleiner 75 konnte nach der Temperung praktisch kein freier Kalk mehr identifiziert werden. Auffällig ist auch hier das Verhalten des Zementes A06 (PZ2), welcher in einem Bereich liegt, der für HS2-, HS3- und HS4-Zemente typisch ist, sowie des Portlandkalksteinzementes B03 (KS1), bei welchem – bedingt durch den Zumahlstoff Kalkstein – ein sehr hoher Freikalkgehalt auftritt, was aber auch mit dem hohen *KSt III\**-Wert nach Gleichung (55) korreliert.

Tabelle 12: Chemische Zusammensetzung einer Auswahl an Zementen bezogen auf glühverlustfreie Substanz

Probe	Zementart	Probenklasse	Anteil in Ma.-%						KSt III*
			SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	
A01	CEM I 32,5 R	PZ2	22,52	5,38	2,23	62,98	2,03	2,74	91
A02	CEM I 32,5 R -sd-	PZ2	21,36	5,03	2,26	65,50	1,03	2,98	99
A03	CEM I 42,5 R	PZ2	21,81	5,27	2,23	63,29	2,03	3,04	94
A04	CEM I 42,5 R - HS	PZ1	20,72	4,43	5,05	64,95	1,03	2,16	99
A05	CEM I 42,5 R	PZ2	19,74	6,71	2,85	61,75	2,03	3,36	97
A06	CEM I 32,5 R	PZ2	24,75	6,87	2,12	57,68	4,24	2,83	75
A07	CEM I 42,5 R - NA	PZ2	21,54	5,23	2,36	65,74	1,54	3,18	98
A08	CEM I 42,5 R	PZ2	20,41	5,23	2,36	62,67	1,95	4,00	99
A09	CEM I 32,5 R - NA	PZ2	21,63	5,25	2,27	64,88	1,54	3,40	97
A10	CEM I 52,5 R -ft-	PZ2	20,02	5,41	2,35	64,96	2,04	3,68	104
A11	CEM I 42,5 R - HS	PZ1	19,86	3,95	4,86	66,67	0,81	2,94	106
A12	CEM I 52,5 R	PZ2	20,06	4,81	2,51	65,10	1,57	4,08	104
A13	CEM I 42,5 R	PZ3	22,15	4,62	0,21	68,41	1,44	2,67	103
A14	CEM I 52,5 R	PZ2	22,98	5,97	2,73	62,55	1,42	3,24	87
A15	CEM I 32,5 R	PZ2	20,94	4,11	1,33	67,04	0,51	3,39	105
A16	CEM I 42,5 R	PZ2	20,55	6,06	2,77	64,44	1,44	3,19	99
B01	CEM II/A-S 42,5 R	HS1	22,71	5,86	2,06	61,36	2,06	3,19	87
B02	CEM II/A-S 52,5 R	HS1	22,24	5,92	2,04	62,14	2,04	3,37	90
B03	CEM II/A-L 32,5 R	KS1	20,41	4,94	2,04	67,78	1,07	2,79	107
B04	CEM II/B-T 42,5 R	PU2(T)	24,48	7,85	3,82	54,86	2,07	4,03	70
C01	CEM III/A 32,5 NW/NA	HS3	26,96	8,14	1,63	52,09	5,09	2,54	62
C02	CEM III/B 32,5 NW/HS/NA	HS4	29,44	8,37	1,41	48,59	6,05	2,22	54

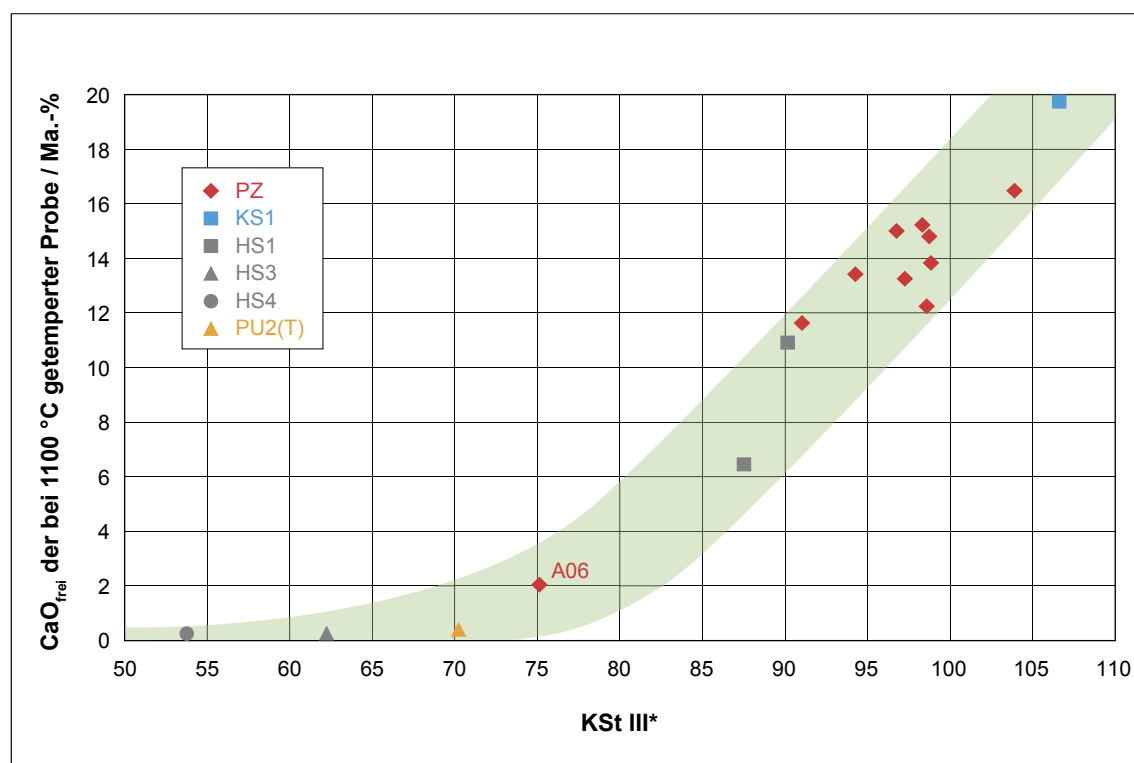


Abbildung 31: Abhängigkeit der Gehalte an freiem CaO in den bei 1100 °C getemperten Zementsteinproben vom KSt III\* der Ausgangszemente

#### 7.4.4 Röntgenografische Phasenanalysen

Analog zu den aus Klinkerphasen hergestellten Proben wurden an den aus den Zementen hergestellten Proben röntgenografische Phasenanalysen durchgeführt.

Abbildung 32 zeigt die Röntgendiagramme des Zementsteins, der getemperten Zementsteine sowie des Ausgangszementes der Portlandzementprobe A01 (PZ2). Während im unbehandelten Zementstein lediglich Portlandit röntgenografisch identifiziert werden kann, ist bereits ab einer Behandlungstemperatur von 600 °C und ausgeprägter dann bei 900, 1000 und 1100 °C Belit zu erkennen. Neben dem Belit tritt – wie bereits bei den Klinkerphasen-Proben – ab einer Behandlungstemperatur von 900 °C freies CaO mit hoher Intensität auf. Auch hier wird davon ausgegangen, dass es sich dabei um das „überschüssige“ CaO aus dem Alit des Ausgangszementes handelt, aus welchem sich bei Behandlungstemperaturen bis einschließlich 1100 °C Belit bildet (Gleichung 40). Bestätigt wird diese Annahme durch die röntgenografische Analyse des bei 1400 °C getemperten Zementsteins.

In dieser Probe, welche hinsichtlich der qualitativen Phasenzusammensetzung mit dem Ausgangszement identisch ist, konnte Alit nachgewiesen werden. Des Weiteren ist kein freier Kalk mehr präsent. Es kann also davon ausgegangen werden, dass bei dieser Temperatur entsprechend Gleichung 41 die Umsetzung des freien CaO mit Teilen des Belit zu Alit erfolgte.

Die Aluminat- und Aluminatferritphasen sind in den Röntgendiagrammen in nur sehr schwer zu identifizieren, da deren Peaks zum Teil von den in deutlich größeren Anteilen vorliegenden Calciumsilicaten überlagert werden. Deshalb wurden an ausgewählten Proben die Calciumsilicate mittels Salicylsäure extrahiert. Das Ergebnis zeigt Abbildung 33, in welcher Röntgendiagramme

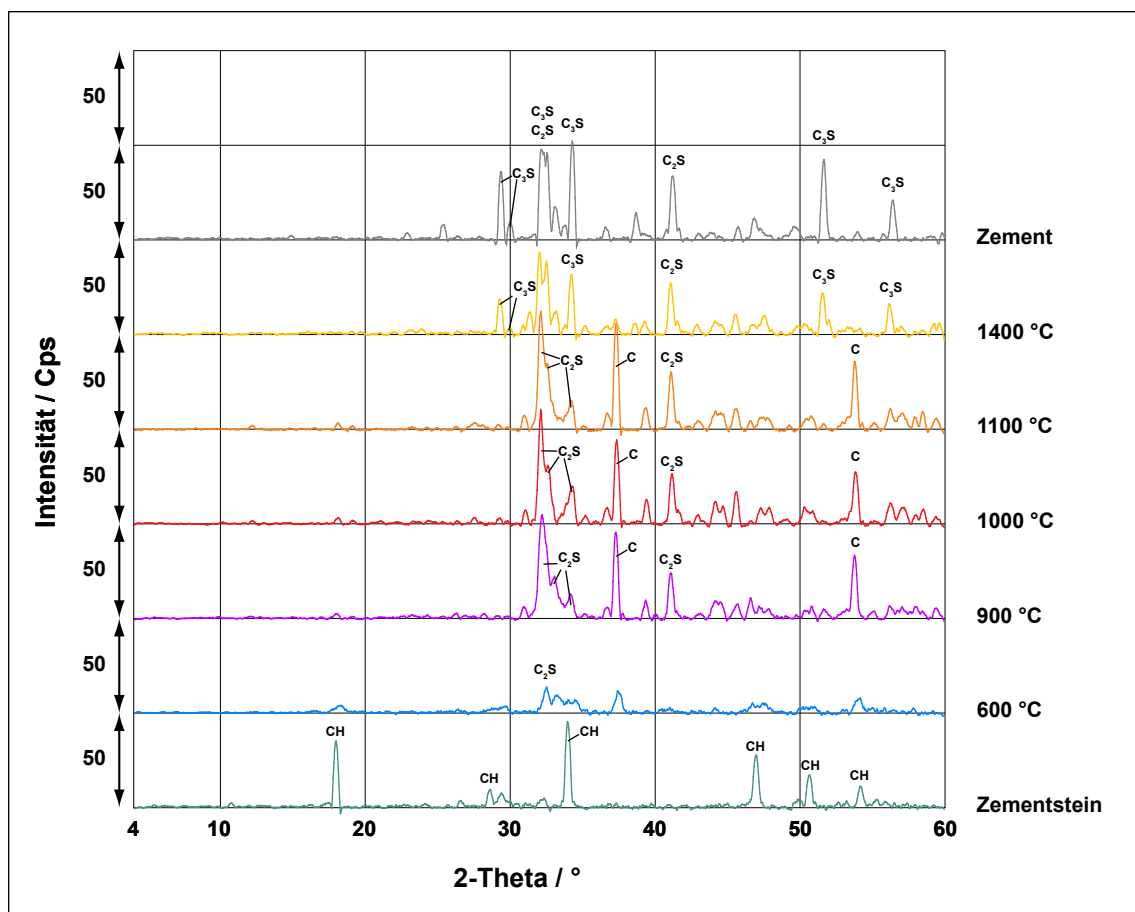


Abbildung 32: Röntgendiagramme der unhydratisierten, der hydratisierten sowie der bei verschiedenen Temperaturen geblühten Proben des Zementes A01 (PZ2) im Vergleich



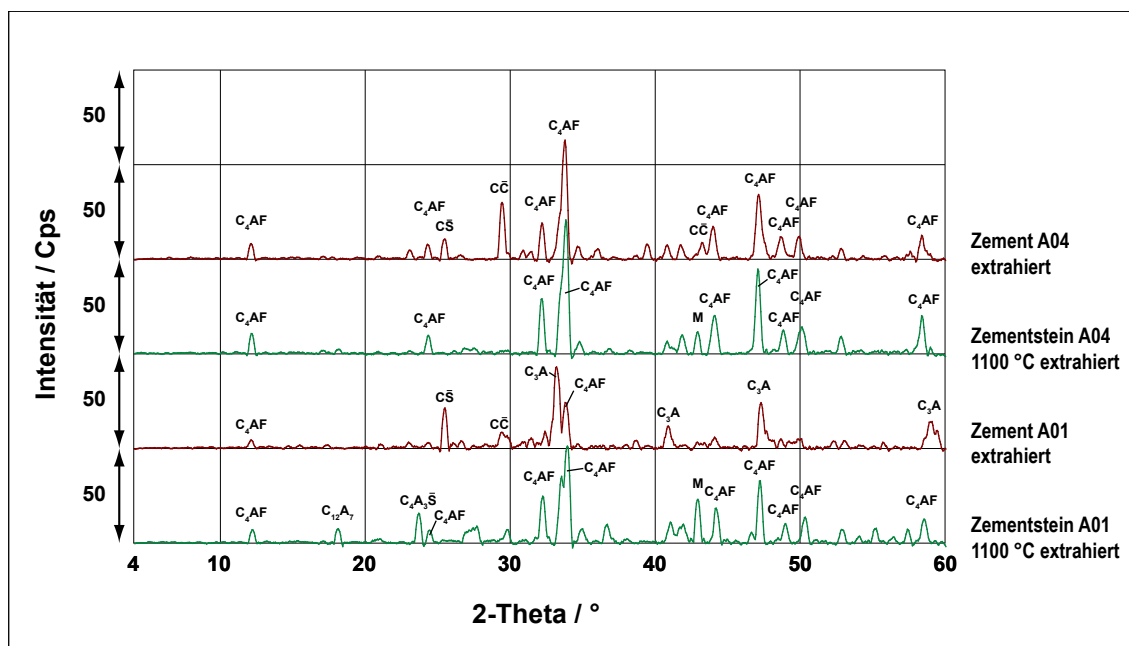


Abbildung 33: Röntgendiagramme der Ausgangszemente A01 (PZ2) und A04 (PZ1) sowie der zugehörigen, bei 1100 °C getemperten Zementsteine jeweils nach einer Extraktion der Calciumsilicate mittels Salicylsäure

der extrahierten Proben des normalen Portlandzementes A01 und des sulfatresistenten Portlandzementes A04 sowie die bei 1100 °C getemperten Zementsteine beider Zemente dargestellt sind. Nach der Temperaturbehandlung bei 1100 °C weisen beide Zementsteinproben in etwa gleiche  $C_4AF$ -Intensitäten auf. Die  $C_3A$ -Intensität kann auch nicht als Unterscheidungsmerkmal dienen, da  $C_3A$  in beiden Proben nicht nachgewiesen werden konnte, obwohl der Ausgangszement A01 ausgeprägte  $C_3A$ -Peaks zeigt. Einen Ansatz zur Unterscheidung bietet lediglich der Nachweis der Verbindung  $Ye'$ limit, welche nur in der Probe A01 identifiziert werden konnte, welche aus dem  $C_3A$ -reichen Ausgangszement hergestellt wurde. Die Extraktion wurde lediglich qualitativ durchgeführt, so dass durch die Auswertung der Peakhöhen nur vergleichende Aussagen über das Mengenverhältnis der im Extraktionsrückstand einer Probe vorliegenden Phasen getroffen werden können, nicht jedoch zu den in der Ausgangsprobe enthaltenen Anteilen.

Abbildung 34 zeigt die Röntgendiagramme des Zementsteins, der getemperten Zementsteine sowie des Ausgangszementes des Portlandkalksteinzementes (CEM II/A-L) B03. Im Unterschied zu der Portlandzementprobe A01 ist bei der Probe B03 sowohl im unbehandelten Zementstein als auch in der bei 600 °C getemperten Probe ein ausgeprägter Calcit-Peak erkennbar. Im Röntgendiagramm des Ausgangszementes wird dieser Peak von einem Alit-Peak überlagert. Bei einer Behandlungstemperatur von 900 °C ist die Zersetzung des Calcit bereits abgeschlossen. Die XRD-Kurven der Behandlungstemperaturen 900, 1000 und 1100 °C sind vergleichbar mit den entsprechenden Kurven von Probe A01. Lediglich die CaO-Intensität – insbesondere bei 1100 °C – ist bei Probe B03 deutlich höher. Die Alit-Intensität der Probe B03 nach der Temperung bei 1400 °C übertrifft die des Ausgangszementes.

Es kann also davon ausgegangen werden, dass die bei 1400 °C getemperte Probe mehr Alit enthält als der Ausgangszement, da mit dem durch den Kalkstein zusätzlich eingebrachten CaO ein Teil des Belits des Ausgangszementes in Alit umgewandelt wurde.

Abbildung 35 zeigt die Röntgendiagramme des Zementsteins, der getemperten Zementsteine sowie des Ausgangszementes des Hochofenzementes (CEM III/B) C02. Die niedrigen Portlandit-



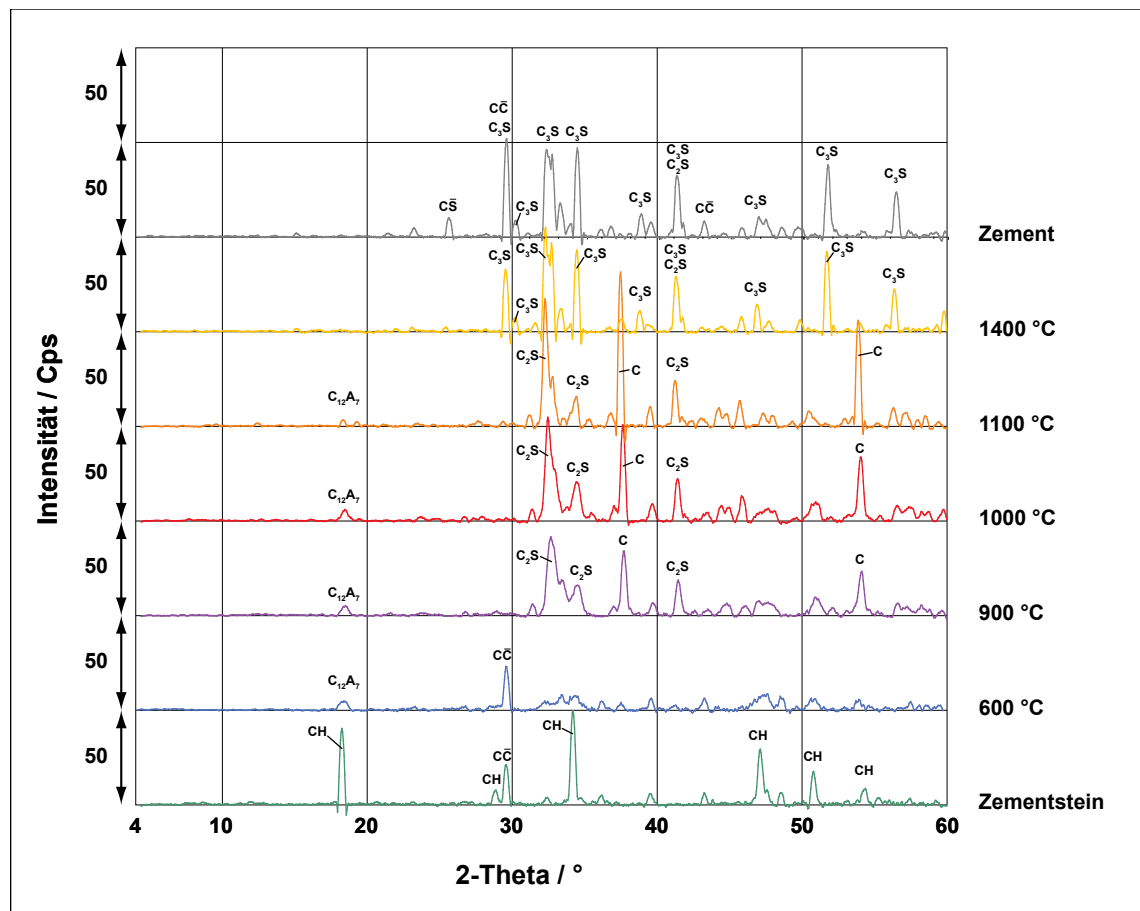


Abbildung 34: Röntgendiagramme der unhydratisierten, der hydratisierten sowie der bei verschiedenen Temperaturen geglähten Proben des Zementes B03 (KS1) im Vergleich

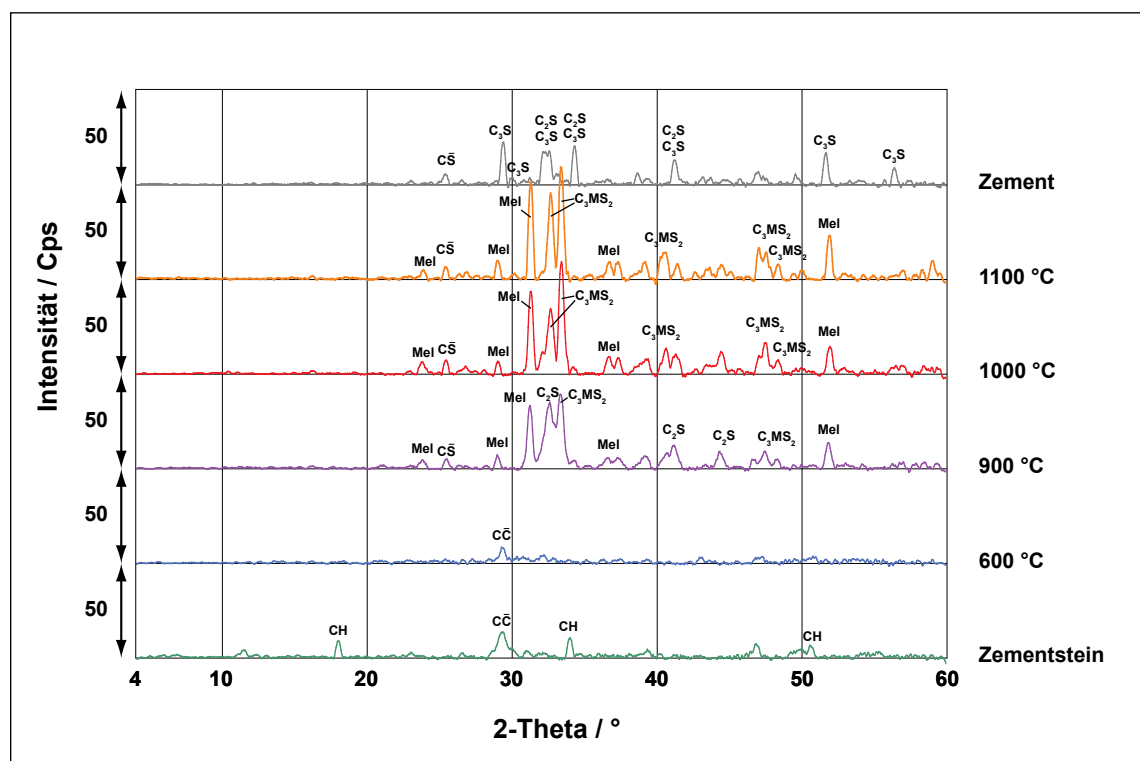


Abbildung 35: Röntgendiagramme der unhydratisierten, der hydratisierten sowie der bei verschiedenen Temperaturen geglähten Proben des Hochofenzementes C02 (HS4) im Vergleich

Intensitäten der Zementsteinprobe deuten auf einen sehr geringen Portlandzementklinkeranteil im Zement hin. Nach der Temperaturbehandlung bei 600 °C konnten – bis auf geringe Mengen Calcit – keine kristallinen Phasen in der Probe nachgewiesen werden. Bei Behandlungstemperaturen von 900, 1000 und 1100 °C konnten nur Melilith, Merwinith sowie Anhydrit in der Probe identifiziert werden, wobei die Intensitäten mit steigender Temperatur zunehmen. Bei 900 °C trat daneben noch Belit (Larnit) auf.

#### 7.4.5 XRD-Intensitäten

Die Auswertung der Röntgen-Intensitäten erfolgte halbquantitativ durch Ausmessen der Peakhöhen. Die Messwerte wurden analog zu den Messwerten der Glühverluste sowie der Portlandit- und Freikalkgehalte in Probenklassen zusammengefasst und die jeweiligen Bereiche in Diagrammen grafisch dargestellt.

##### Quarz

In einigen unbehandelten Zementsteinen wurde Quarz nachgewiesen. Während bei den Proben, die lediglich Portlandzementklinker und Hüttensand als Hauptbestandteile enthalten (PZ, KS, HS) die bestimmten Intensitäten nicht größer als 6 Cps waren, konnte bei den Puzzolane als Zumahlstoff enthaltenden Proben erwartungsgemäß deutlich größere Quarz-Intensitäten von 9 Cps in der PU2(T)-Probe, 22 Cps in der PU2(P)-Probe und 44 Cps in der PU3-Probe ermittelt werden, da SiO<sub>2</sub> Hauptbestandteil der Puzzolane ist und bei natürlichen Puzzolanene oft auch kristalline Anteile aufweist.

##### Calcit

In den Zementsteinen der Portlandkalksteinzemente (KS1) wurden mit Werten von 9 bis 56 Cps (Mittelwert 35 Cps) die größten Calcit-Intensitäten gemessen (Abbildung 36).

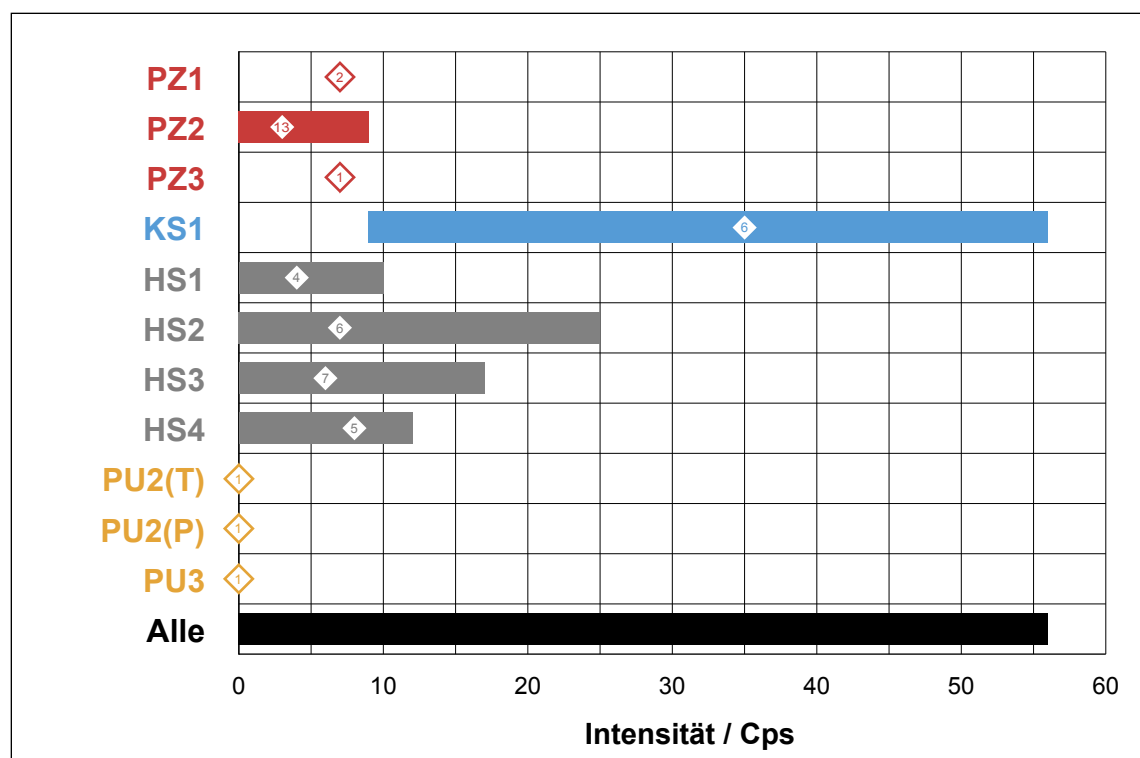


Abbildung 36: Calcit-Intensitäten der Zementsteine

Dabei zeigt lediglich eine der 5 Proben (B12) einen Wert unter 20 Cps. Da es sich bei dieser Probe um einen CEM II/A-L 52,5 R handelt kann davon ausgegangen werden, dass diese Probe nur vergleichsweise wenig Kalkstein enthält.

Auch einige andere Proben zeigten signifikante Calcit-Intensitäten mit Werten bis zu 25 Cps. Dies deutet darauf hin, dass auch diesen Zementen Kalkstein zugemahlen wurde. Eine eindeutige Differenzierung von den Portlandkalksteinzement-Proben ist wegen der Überschneidung der Intensitätsbereiche zwar nicht möglich, jedoch ist eine hohe Calcit-Intensität in der Zementsteinprobe zumindest ein Indiz für das Vorliegen eines Portlandkalksteinzementes mit einer größeren Menge an zugemahlenem Kalkstein.

Im Unterschied zu den anderen Probenklassen konnte in den Proben der Puzzolane enthaltenden Zemente PU2 und PU3 grundsätzlich kein Calcit nachgewiesen werden.

### Calciumsilicate

Bei Behandlungstemperaturen unterhalb von 1200 °C trat grundsätzlich kein  $C_3S$  auf.

Mit Ausnahme der Probe A02 konnte in allen PZ-Proben, welche bei 1400 °C getempert wurden,  $C_3S$  nachgewiesen werden. Ebenfalls  $C_3S$  wurde nach einer Temperaturbehandlung bei 1400 °C in der KS1-Probe B03 identifiziert.

In den Hüttensand und Puzzolane enthaltenden HS- und PU-Proben konnte kein  $C_3S$  identifiziert werden. Dabei war an den Proben mit hohen Zumahlstoffanteilen (HS2 bis HS4, PU3) – wegen den bei dieser Temperatur auftretenden Schmelzphasen – eine röntgenografische Analyse nach der Temperaturbehandlung bei 1400 °C nicht möglich. Für eine Identifizierung kommt die  $C_3S$ -Phase deshalb nicht in Frage.

Nach der Temperung der Zementsteine bei Behandlungstemperaturen von 900 °C und höher konnte  $C_2S$  in allen CEM I- und CEM II-Proben nachgewiesen werden. Abbildung 37 zeigt die Intensitäten des  $C_2S$  der bei 1100 °C getemperten Zementsteine für die einzelnen Zementarten im Vergleich.

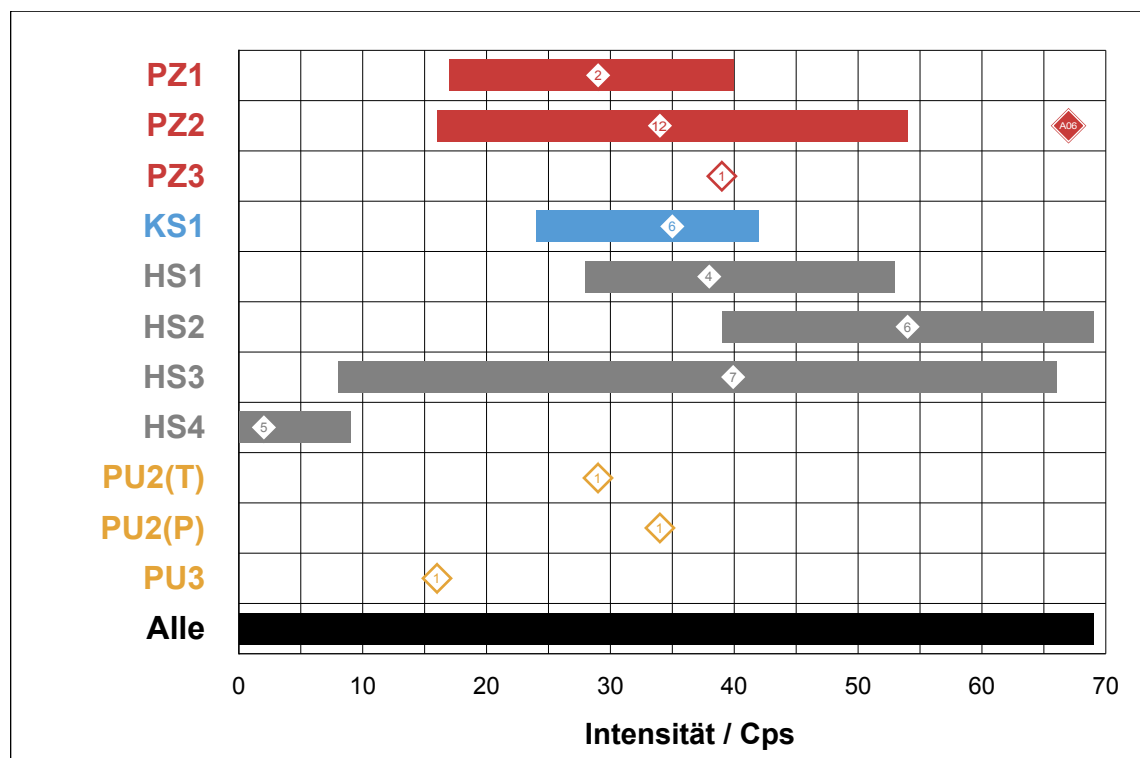


Abbildung 37:  $C_2S$ -Intensitäten der bei 1100 °C getemperten Zementsteine

Insgesamt wiesen dabei mit 39 bis 69 Cps die HS2-Proben die höchsten  $C_2S$ -Intensitäten auf (Mittelwert: 54 Cps). Bei den PZ-Proben wies A06 mit 67 Cps einen deutlich höheren  $C_2S$ -Wert auf als die übrigen mit 16 bis 54 Cps.

In allen aus HS3-Zementen hergestellten Proben konnte  $C_2S$  mit Intensitäten zwischen 16 und 66 zu Cps nachgewiesen werden. Im Gegensatz konnte nur in einer der HS4-Proben eine geringe  $C_2S$ -Menge nachgewiesen werden.

Die PU3-Probe zeigte mit 16 Cps ebenfalls eine sehr geringe  $C_2S$ -Intensität.

Die  $C_2S$ -Intensitäten erreichten bei allen Proben bei einer Behandlungstemperatur von 1000 °C oder 1100 °C ihr Maximum, und fielen bei 1400 °C wieder ab.

### Aluminate und Aluminatferrite

Sowohl in den unbehandelten Zementsteinen als auch in den bei 1100 °C getemperten Proben konnte kein  $C_3A$  nachgewiesen werden. Das lässt darauf schließen, dass das gesamte Aluminat bei der Hydratation umgesetzt wurde und sich unter den gegebenen Behandlungsbedingungen von 1100 °C nicht neu gebildet hat.

Nach der Temperaturbehandlung der Zementsteine wurde in 8 der 13 PZ2-Proben Ye'elimite identifiziert (Abbildung 38). Den höchsten Wert wies dabei die Probe A06 mit 16 Cps auf.

In den beiden aus HS-Zementen hergestellten PZ1-Proben wurde kein Ye'elimite gefunden.

Die bei den KS1- und den HS1-Proben gemessenen Ye'elimite-Intensitäten lagen im Bereich der normalen PZ2-Proben.

Auch bei den Proben, deren Zuschlagstoff größere Mengen an  $Al_2O_3$  enthält (Hüttensand, gebrannter Schiefer) wurden nach einer Temperung bei 1100 °C zum Teil beachtliche Ye'elimite-Intensitäten gemessen. Sowohl den mit 47 Cps höchsten Einzelwert als auch den höchsten Mittelwert zeigten dabei die HS3-Proben.

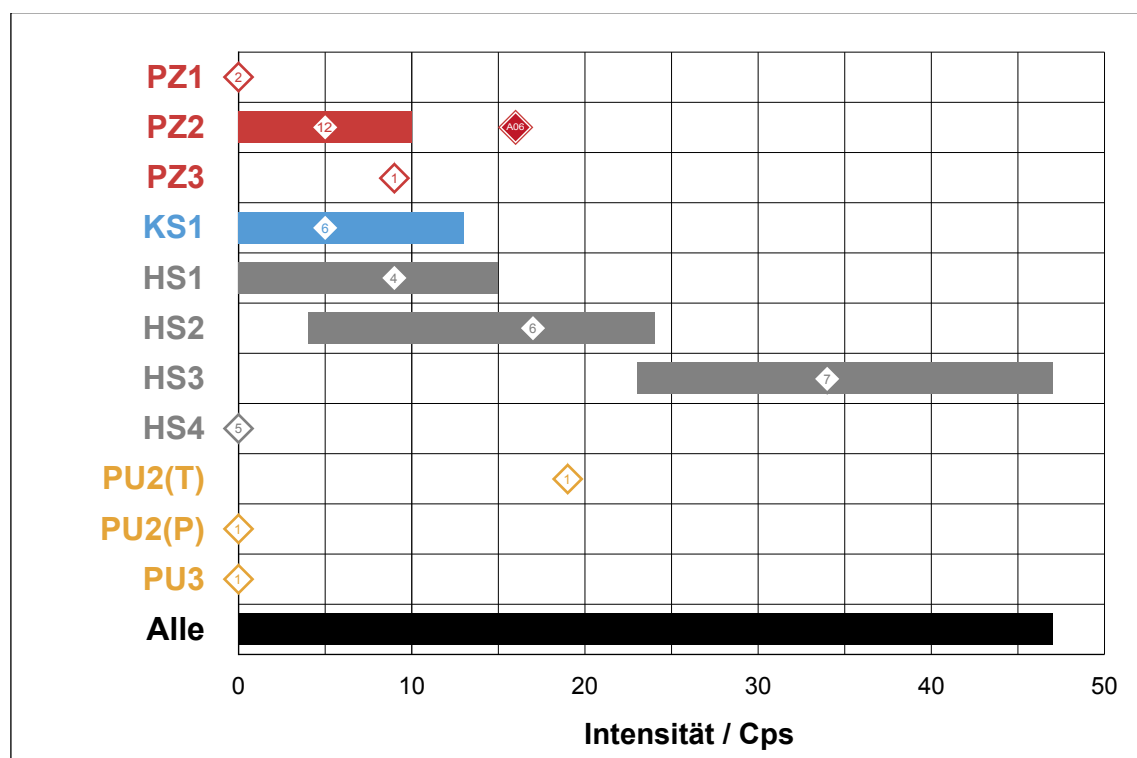


Abbildung 38: Ye'elimite-Intensitäten der bei 1100 °C getemperten Zementsteine

Ebenfalls recht hohe Werte zeigten die meisten HS2-Proben (Mittelwert: 17 Cps) sowie die PU2(T)-Probe (19 Cps). Im Gegensatz dazu wurden in der Probenklasse HS4 kein Ye'elimit gefunden.

In den Probenklassen PU2(P) und PU3, deren Ausgangszemente ein Puzzolan als Zumahlstoff enthielten, konnte nach der Temperaturbehandlung ebenfalls kein Ye'elimit nachgewiesen werden.

Die Aluminatferritphase Brownmillerit konnte nach der Temperung bei 1100 °C in geringer Intensität lediglich in der PZ1- und PZ2-Proben (bis 4 Cps) sowie in der PU2(T)-Probe (1 Cps) nachgewiesen werden. In allen anderen Proben wurde kein Aluminatferrit gefunden.

Eine exaktere Bestimmung der Ferrit-Intensitäten ist nach einer Extraktion der Calciumsilicatphasen mittels Salicylsäure möglich. Da die so ermittelte Intensität jedoch keine unmittelbaren Aussagen über den Aluminatferritanteil in der getemperten Probe zulässt, werden als Identifizierungsmerkmal Intensitätsverhältnisse verwendet, welche durch die Extraktion nicht verändert werden. Für die Sulfatbeständigkeit sowie für die Farbe von Portlandzementen sind insbesondere der  $C_3A$ - und der  $C_4AF$ -Anteil im Klinker von entscheidender Bedeutung. Da  $C_3A$  unter den gewählten Behandlungsbedingungen nicht gebildet wurde sondern ausschließlich Ye'elimit, soll im folgenden das Intensitätsverhältnis Ye'elimit/Aluminatferrit betrachtet werden. In Abbildung 39 sind die Bereiche sowie die zugehörigen Mittelwerte für die Zementsteinproben dargestellt. Es zeigt sich, dass zumindest bei den Portlandzementen eine eindeutige Unterscheidung zwischen den Probenklassen möglich ist. Während die  $Al_2O_3$ -armen und  $Fe_2O_3$ -reichen Proben aus sulfat-resistenten Portlandzementen (PZ1) einen sehr niedrigen Wert  $< 0,2$  aufweisen, ist das Ye'elimit/Aluminatferrit-Verhältnis bei dem  $Fe_2O_3$ -armen Weißzement (PZ3) mit 85,5 sehr groß. Die normalen Porlandzementproben (PZ2) zeigen ein Verhältnis zwischen 1 und 9, wobei sich die

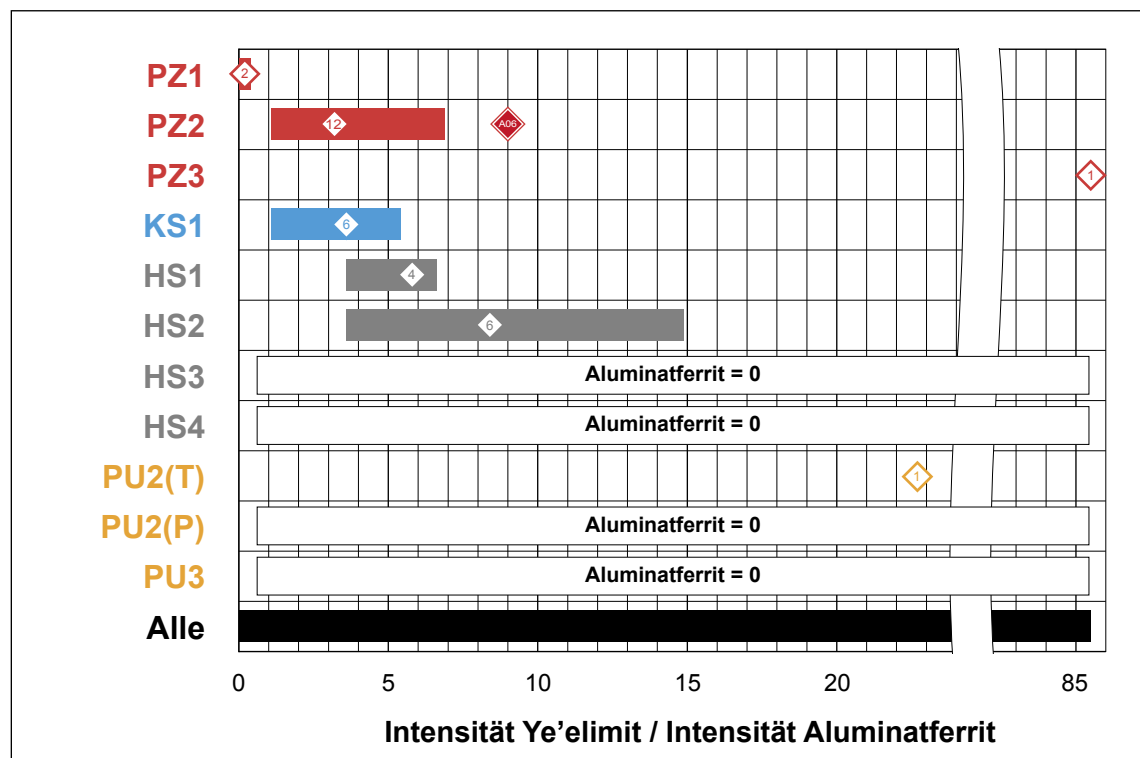


Abbildung 39: Verhältnisse der Ye'elimit- und Ferrit-Intensitäten der bei 1100 °C getemperten Zementsteine (extrahierte Proben)

Belitzementprobe A06 mit dem größten Wert innerhalb der PZ2-Klasse auch bei diesem Kriterium deutlich von den anderen Proben, welche Werte von maximal 6,9 aufweisen, unterscheidet.

### **Melilith, Merwinit, Periklas**

Bei einer Behandlungstemperatur von 900 °C und höher konnte an den Proben, die größere Mengen an Hüttensand oder Puzzolanen enthielten Melilith  $C_2(A,M,F)S_2$  nachgewiesen werden. Melilith ist Bestandteil der latent-hydraulischen und puzzolanischen Zumahlstoffe und liegt in diesen vorwiegend in röntgen-amorpher Form vor. Sein Auftreten in den getemperten Proben hat zwei mögliche Ursachen. Zum einen kann er in Resten von nicht hydratisierten Zumahlstoffbestandteilen bereits vorgelegen haben, wobei er dann durch eine Kristallisation während der Temperung röntgenografisch sichtbar gemacht wurde. Zum anderen ist es angesichts der zum Teil langen Hydratationszeiten der Zementpasten jedoch sehr viel wahrscheinlicher, dass der Melilith sich während der Temperung aus den Phasen des Zementsteins und der Zumahlstoffe gebildet hat.

Abbildung 40 zeigt die Bereiche der Melilith-Intensitäten nach einer Temperung bei 1100 °C. Die HS4-Proben wiesen mit Werten bis zu 152 Cps die höchsten Melilith-Intensitäten auf. Hohe Intensitäten zeigten mit 57 bzw. 124 Cps auch die Puzzolan enthaltenden Proben PU2(P) und PU3. Daneben konnte in keiner HS1-Probe sowie nur in einer HS2-Probe Melilith mit einer Intensität von 17 Cps nachgewiesen werden.

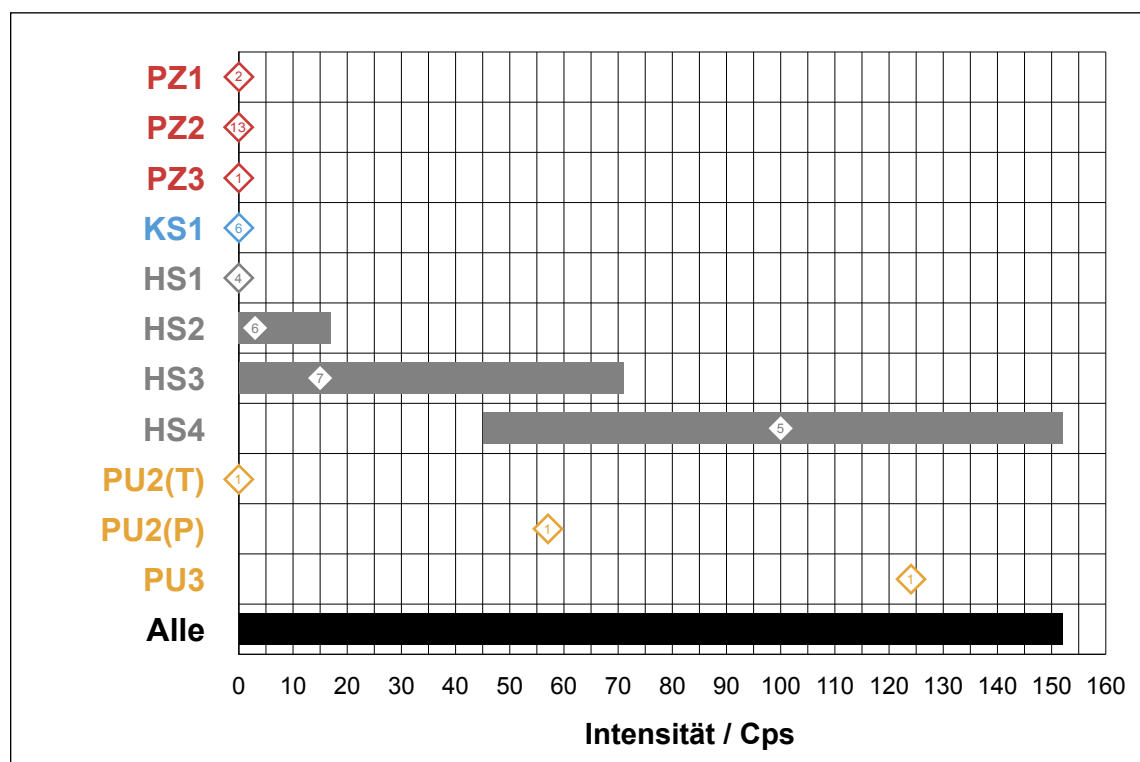


Abbildung 40: Melilith-Intensitäten der bei 1100 °C getemperten Zementsteine

Merwinit ( $C_3MS_2$ ) konnte nach einer Temperaturbehandlung bei 1100 °C in 5 der 7 HS3-Proben sowie in allen HS4-Proben identifiziert werden. Es wurden Intensitäten bis zu 171 Cps erreicht, wobei die HS4-Proben mit durchschnittlich 74 Cps gegenüber den HS3-Proben mit durchschnittlich 43 Cps den deutlich höheren Mittelwert zeigte.

Magnesiumoxid, welches nicht im Melilith oder Merwinit gebunden wurde, lag als Periklas vor. Die größten Intensitäten wiesen mit durchschnittlich 18 Cps die HS2-Proben auf. Auch in allen HS1-Proben wurde Periklas nachgewiesen. Kein Periklas konnte dagegen in der PZ1-, der PU2(P)- und der PU3-Probe nachgewiesen werden. Bei allen anderen Probenklassen wurde nur in einigen Proben Periklas gefunden.

#### 7.4.6 Diskussion der Ergebnisse

Hinsichtlich der Möglichkeit einer Identifizierung der Zementart kann grundsätzlich zwischen qualitativen und quantitativen Merkmalen unterschieden werden.

Bei qualitativen Merkmalen kann die Zugehörigkeit einer Probe zu einer oder mehreren Probenklassen allein durch den Nachweis bzw. durch das Fehlen einer oder mehrerer Phasen festgestellt werden.

Einen Überblick über die qualitativen Identifizierungsmerkmale gibt Tabelle 13. Es ist erkennbar, dass beispielsweise die Phase  $C_2S$  als qualitatives Identifizierungsmerkmal wegen ihrer Präsenz in nahezu allen Proben nur sehr eingeschränkt in Frage kommt. Ebenso ungeeignet für eine Identifizierung scheinen die Phasen Anhydrit und Periklas zu sein.

Tabelle 13: Experimentell ermittelte qualitative Identifizierungsmerkmale der untersuchten Probeklassen (Zementarten) nach einer Temperaturbehandlung bei 1100 °C

Probeklasse	Freikalk C	Belit $C_2S$	Melilith $C_2(A,M,F)S_{1...2}$	Merwinit $C_3MS_2$	Ye'elimit $C_4A_3\bar{S}$	Ferritphase $C_4AF$	Anhydrit $C\bar{S}$	Periklas M
PZ1	●	●	○	○	○	●	◐	●
PZ2	●	●	○	○	◐	◐	◐	◐
PZ3	●	●	○	○	●	○	○	●
KS1	●	●	○	○	◐	○	◐	●
HS1	●	●	○	○	◐	○	◐	●
HS2	●	●	◐	○	●	○	○	●
HS3	○	●	◐	◐	●	○	◐	◐
HS4	○	◐	●	●	◐	○	●	○
PU2(T)	○	●	○	○	●	○	○	●
PU2(P)	○	●	●	○	○	○	○	○
PU3	○	●	●	○	○	○	○	○

● vorhanden

◐ teilweise vorhanden

○ nicht vorhanden

Demgegenüber lassen der freie Kalk einerseits sowie die Phasen Melilith und Merwinit andererseits eine recht eindeutige Unterscheidung der Zementarten zu. Während ersterer nur in den Probeklassen PZ, KS, HS1 und HS2, welche aus kalkreichere Zementarten hergestellt wurden, auftritt, wurden letztere nur in den kalkarme Zementarten enthaltenden Probeklassen HS3, HS4, PU2(P) und PU3 nachgewiesen. Dass Merwinit ausschließlich in HS3- und HS4-Zementen nachgewiesen werden konnte, lässt zusätzlich darauf schließen, dass das Vorliegen eines MgO-reichen

Zumahlstoffs Voraussetzung für die Merwinitbildung ist. Damit scheint unter den kalkarmen Zementarten eine Differenzierung zwischen den  $\text{SiO}_2$ -reichen (Puzzolane) und den  $\text{MgO}$ -reichen Zumahlstoffen (Hüttensand) möglich zu sein.

Unter den Portlandzementen ist eine weitere Abschätzung der Eigenschaften anhand der Phasen Brownmillerit (Aluminatferrit) und Ye'elimit möglich. So wurde in der Weißzement-Probe kein Brownmillerit gefunden und das Vorliegen von Ye'elimit schließt praktisch einen sulfatresistenten Portlandzement aus.

Anhand der qualitativen Merkmale ist somit in einem ersten Identifizierungsschritt bereits eine Vorauswahl der Zementart bzw. eine Einschränkung der in Frage kommenden Zementarten möglich.

Die endgültige Identifizierung sollte dann in einem zweiten Schritt anhand der quantitativen bzw. semiquantitativen Merkmale erfolgen. Für eine solchen quantitative Identifizierung gibt es grundsätzlich 2 Methoden:

- (1) Die Zuordnung der (semi-)quantitativ bestimmten Phasen zu einer Zementart beruht auf der Kenntnis der bei der Entstehung der entsprechenden Probe wirkenden Mechanismen, also praktisch auf einem phänomenologischen Modell der bei der Hydratation bzw. bei der Temperaturbehandlung ablaufenden chemischen Reaktionen.
- (2) Die Zuordnung erfolgt anhand eines Vergleiches der an der zu identifizierenden Probe bestimmten Merkmale mit Merkmalen einer hinreichend großen Anzahl von Proben bekannter Zusammensetzung („statistisches“ Modell).

Der erstgenannten Methode ist dabei grundsätzlich der Vorzug zu geben, da sie universell einsetzbar ist. Da jedoch oft entscheidende Informationen fehlen – z. B. die genaue chemische Zusammensetzung des Zementes – ist Erstellung des Modelles entweder unmöglich oder zumindest experimentell und analytisch extrem aufwendig. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine semiquantitative Bestimmung der Merkmale einer großen Anzahl von Proben durchgeführt, da die so gewonnenen Ergebnisse sowohl als Basis für eine Modellbildung entsprechend Methode (1) dienen können als auch zur Identifizierung nach Methode (2) einsetzbar sind.

Tabelle 14 zeigt eine Zusammenfassung der ermittelten Wertebereiche für die Glühverluste, Freikalkgehalte sowie die Röntgen-Intensitäten. Die grau markierten Zellen kennzeichnen die Merkmale, welche besonders als Identifizierungsmerkmal geeignet sind.

Hieraus ergeben sich in Ergänzung zu den qualitativen Merkmalen zusätzlich folgende weiteren Identifizierungsmöglichkeiten:

- (1) Deutliche Unterschiede treten hinsichtlich der *Freikalkgehalte* nach der Temperaturbehandlung auf. Mit Ausnahme des PU2(T)-Zementes sowie der HS3- und HS4-Zemente konnte in allen anderen Proben freies  $\text{CaO}$  nachgewiesen werden, auch wenn die gemessene Freikalkmenge z. T. sehr gering war. Den höchsten Freikalkgehalt erreicht erwartungsgemäß der Portlandkalksteinzement der Probenklasse KS1. Der sehr geringe Wert des Zementes A06 in der Probenklasse PZ2 entspricht der Definition eines Belitzementes, in welchem das Verhältnis zwischen dem  $\text{CaO}$  und den Hydraulefaktoren so eingestellt wird, dass praktisch nur Belit, jedoch – auch bei einer ausreichend hohen Temperatur – kein Alit entstehen kann.
- (2) Das Auftreten von *Melilith* und *Merwinit* bei den PU2-, HS3- und HS4-Proben korreliert mit dem Fehlen von freiem  $\text{CaO}$  in diesen Proben, da diese „kalkarmen“ Phasen nur stabil sind, wenn das vorhandene  $\text{CaO}$  zur vollständigen Bildung kalkreicherer Phasen, wie Aluminatferrit, Belit und Ye'elimit nicht ausreicht.



- (3) Wegen ihrer geringen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalte konnte in den beiden sulfatresistenten Portlandzementen kein *Ye'elimite* nachgewiesen werden. Ebenfalls kein *Ye'elimite* weist der CEM III/B auf, da bei diesem wegen des geringen Kalkgehaltes das gesamte  $\text{Al}_2\text{O}_3$  im Melilith gebunden ist und nicht für die *Ye'elimite*-Bildung zur Verfügung steht.
- (4) Mit Ausnahme der PU2(T)-Probe konnte in keiner CEM II-, CEM III- oder CEM IV-Probe *Aluminatferritphase* nachgewiesen werden. Das lässt eine Unterscheidung zu den Portlandzementen zu, welche grundsätzlich *Aluminatferrit* enthielten.
- (5) Anhand des *Ye'elimite*/*Aluminatferrit*-Intensitätsverhältnisses kann gut zwischen sulfatresistenten Portlandzementen ( $< 0,5$ ), normalen Portlandzementen (1 ... 10) und Weißzementen ( $>> 10$ ) differenziert werden.

Tabelle 14: Experimentell ermittelte quantitative Identifizierungsmerkmale der untersuchten Probeklassen (Zementarten) nach einer Temperaturbehandlung bei 1100 °C

Probenklasse	Glühverlust		Freikalk		Belit		Melilith		Merwinit		Ye'elimite		Ferritphase		Anhydrit		Periklas	
	GV		C		$\text{C}_2\text{S}$		$\text{C}_2(\text{A},\text{M},\text{F})\text{Si}_{1...2}$		$\text{C}_3\text{MS}_2$		$\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$		$\text{C}_4\text{AF}$		$\text{C}\bar{\text{S}}$		M	
	[Ma.-%]		[Ma.-%]		[Cps]		[Cps]		[Cps]		[Cps]		[Cps]		[Cps]		[Cps]	
	min	max	min	max	min	max	min	max	min	max	min	max	min	max	min	max	min	max
PZ1	17	18	15	15	17	40	0	0	0	0	0	0	1	2	0	0	0	0
PZ2	17	19	12	16	16	67	0	0	0	0	0	16	0	4	0	8	0	22
PZ3	18	18	-*	-*	39	39	0	0	0	0	9	9	0	0	0	0	5	5
KS1	18	21	20	20	24	42	0	0	0	0	0	13	0	0	0	0	0	10
HS1	19	21	6	11	28	53	0	0	0	0	0	15	0	0	0	6	5	14
HS2	16	20	1	6	39	69	0	17	0	0	4	24	0	0	0	0	6	30
HS3	13	17	0	0	0	66	0	71	0	171	23	47	0	0	0	11	0	22
HS4	12	17	0	0	0	0	45	152	36	143	0	0	0	0	0	17	0	11
PU2(T)	19	19	0	0	29	29	0	0	0	0	19	19	10	1	0	0	4	4
PU2(P)	16	16	-*	-*	34	34	57	57	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
PU3	13	13	-*	-*	16	16	124	124	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

\*) keine Messwerte vorhanden

## 7.5 Schlussfolgerungen zu den Reaktionsabläufen bei der Temperaturbehandlung

Aus den Ergebnissen der röntgenografischen Untersuchungen können folgende Reaktionsmechanismen bei einer Temperaturbehandlung bei 1100 °C abgeleitet werden:

- (1) Bereits unterhalb von 900 °C wird nach Gleichung (56) Brownmillerit gebildet, solange ausreichend  $\text{CaO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  vorhanden sind.
- (2) Aus dem verbleibenden  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wird in Gegenwart von  $\text{SO}_3$  entsprechend Gleichung (57) bevorzugt *Ye'elimite* gebildet. Überschüssiges  $\text{SO}_3$  liegt in Anhydrit gebunden vor (Gleichung (58)).
- (3)  $\text{SiO}_2$  bildet nach Gleichung (59) mit  $\text{CaO}$  bei einer Temperatur oberhalb von 600 °C Belit.

- (4) Überschüssiges CaO liegt als freier Kalk vor.
- (5) MgO, welches nicht in die Kristallgitter der anderen Phasen eingebaut wird, liegt als Periklas vor.



Es kann davon ausgegangen werden, dass die o. g. Reaktionsmechanismen bei einer Temperaturbehandlung unter 1250 °C für alle Zementsteine wirksam sind, die einen CaO-Gehalt aufweisen, welcher ausreicht, um die bei der Behandlungstemperatur möglichen, kalkreichsten Phasen zu bilden. Dies war bei allen PZ-, KS-, HS1- und HS2-Proben der Fall. Für eine Abschätzung bietet sich auch in diesem Fall KSt III\* an, welcher bei allen o. g. Proben oberhalb von 75 liegt (Tabelle 12).

Liegt der CaO-Gehalt unter dem Mindest CaO-Gehalt, werden anstelle der kalkreichen Phasen teilweise oder vollständig kalkärmere Phasen gebildet.

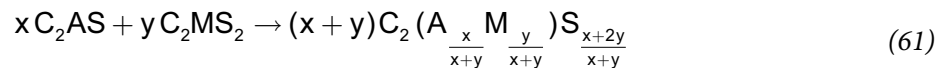
Mit Hilfe der Zuordnung der Röntgenintensitäten der gebildeten Phasen (Tabelle 14) zu den entsprechenden chemischen Zusammensetzungen einer Auswahl der Ausgangszemente (Tabelle 12) kann nun die Prognose zur Phasenbildung auf die Abhängigkeit vom Kalkgehalt des Ausgangszementes erweitert werden.

Bei einem sinkenden CaO-Gehalt wird zunächst kein Brownmillerit, dann kein Ye'elimt mehr gebildet. Das in diesem Fall nicht mehr benötigte Eisen- und Aluminiumoxid wird ebenso wie das verfügbare MgO im Melilith gebunden.

Melilith sind Mischkristalle aus Gehlenit  $\text{C}_2\text{AS}$  und Akermanit  $\text{C}_2\text{MS}_2$  können durch die allgemeine Formel



beschrieben werden. Da für eine Bilanzierung der Gesamtmenge an Melilith die wirklichen Bindungsverhältnisse nicht ausschlaggebend sind, soll es hier zunächst als Mischung aus Gehlenit und Akermanit betrachtet werden.

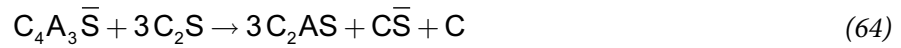


Natrium, welches in Zementsteinen im allgemeinen in geringen Mengen vorliegt, kann dabei vernachlässigt werden. Da jedoch auch in Abwesenheit von  $\text{C}_4\text{AF}$  keine weiteren eisenhaltigen Phasen identifiziert werden konnten, muss davon ausgegangen werden, dass auch das gesamte Eisen in den Melilith eingebaut wird. Laut [GUMZ58] kann in den Mineralen der Melilithgruppe sowohl das Aluminium als auch das Magnesium durch Eisen ersetzt werden. Nach Literaturangaben ist auch beim Gehlenit ein Austausch von Aluminium gegen Eisen möglich (Ferrigehlenit,

$C_2(A,F)S$ ). Sorrentino und Glasser [SORR74] haben im Temperaturbereich bis 1260 °C ein maximales Ersatzverhältnis von  $Al/Fe=1:1$  ermittelt. Dieses Verhältnis wurde auch als Basis für die Berechnung der gebildeten Phasen in Abhängigkeit von den Kalkgehalten angenommen. Gleichung (61) erweitert sich damit um den fiktiven Melilith-Bestandteil  $C_4AFS_2$ .

$$x C_2AS + y C_2MS_2 + z C_4AFS_2 \rightarrow (x + y + 2z) C_2 \left( A \frac{x+z}{x+y+2z} M \frac{y}{x+y+2z} F \frac{z}{x+y+2z} \right) S \frac{x+2y+2z}{x+y+2z} \quad (62)$$

Auf diese Weise ist es möglich, die Melilithbildung aus kalkreicheren Verbindungen näherungsweise durch 3 Gleichungen zu beschreiben, die Ferrigehlenitbildung nach Gleichung (63), die Gehlenitbildung nach Gleichung (64) und die Akermanitbildung nach Gleichung (65).



Die durch die 3 o. g. Gleichungen beschriebenen Reaktionen laufen jedoch nicht als separate Phasenbildungen ab. Vielmehr charakterisiert die Summe der berechneten Mengen der virtuellen Phasen Ferrigehlenit, Gehlenit und Akermanit lediglich die Änderungen in der Zusammensetzung des Meliliths.

Da für alle 3 Reaktion  $SiO_2$  benötigt wird, wird auch entsprechend weniger  $C_2S$  gebildet als bei Kalküberschuss.

Wenn der Kalkmangel in der Probe nicht so groß ist, dass sämtliches Aluminatferrit, Ye'elimite und Periklas zu Melilith umgewandelt werden muss, wird statt Akermanit partiell Merwinite gebildet (Gleichung (66)), welches röntgenografisch als eigenständige Phase in Erscheinung tritt.



Entsprechend reduziert sich dann der Akermanit-Gehalt des Meliliths und somit auch die Melilithmenge.

Wenn sämtliches  $Al_2O_3$  und  $Fe_2O_3$  in Melilith und Merwinite gebunden sind, wird aus dem verbleibenden  $SiO_2$  mit dem dann noch zur Verfügung stehenden  $CaO$  Belit gebildet. Theoretisch ist zwar auch die Bildung anderer Calciumsilicate, wie zum Beispiel Wollastonit (CS) und Rankinit ( $C_3S_2$ ) möglich, jedoch konnten beide Phasen in den untersuchten Proben röntgenografisch nicht identifiziert werden.

Die Bildung von Melilith und Merwinite entsprechend den Gleichungen (63) bis (66) läuft in den meisten Fällen nicht vollständig ab, sondern nur soweit, dass danach ausreichend  $CaO$  für die Umwandlung des verbleibenden  $SiO_2$  zu Belit vorliegt. Erst wenn trotz vollständigen Melilith- und Merwinitebildung die verbleibende  $CaO$ -Menge nicht mehr zur vollständigen Belitbildung ausreicht, kann das überschüssige  $SiO_2$  in Form von Cristobalit erhalten bleiben.

Als wichtigstes Kriterium für die Charakterisierung des gebildeten Phasenbestandes erwies sich der  $CaO$ -Gehalt der Probe, da alle identifizierten Phasen  $CaO$  enthalten. Im Ergebnis der zuvor angestellten Überlegungen zu den Phasenbildungsmechanismen kann davon ausgegangen wer-

den, dass mehrere, von der chemischen Zusammensetzung der Probe abhängige, CaO-Grenzwerte existieren. Diese Grenzwerte schließen Bereiche ein, in denen jeweils eine typische *qualitative* Phasenzusammensetzung vorliegt. Deshalb kann für jeden dieser Bereiche ein Satz von Gleichungen zur Berechnung der quantitativen Phasenzusammensetzung aus der chemischen Analyse aufgestellt werden. Die Zuordenbarkeit einer Probe zu einem dieser Bereiche soll im Folgenden als CaO-Typ diese Probe bezeichnet werden. Insgesamt konnten 8 CaO-Typen bestimmt werden. Dabei kennzeichnet der CaO-Typ 8 die kalkreichsten Proben, in denen bei der Temperaturbehandlung freies CaO auftritt. Mit geringerem CaO-Typ werden die Proben kalkärmer. Die kalkärmsten CaO-Typen 2 und 1 traten in den untersuchten Proben nicht auf. Die Vorgehensweise zur Bestimmung der Stöchiometriefaktoren für die einzelnen Phasen wird in Anhang 9 beschrieben.

Anhand dieser Stöchiometriefaktoren ist es nun zunächst möglich, Gleichungen zur Ermittlung der CaO-Grenzwerte einer Probe aufzustellen, welche, ausgehend von deren chemischer Analyse, zunächst die Bestimmung des CaO-Typs sowie eine Prognose zum *qualitativen* Phasenbestand nach der Temperaturbehandlung erlauben.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 15 zusammengefasst. Die CaO-Typen 1 und 2 wurden dabei nicht dargestellt, da diese in den bisher untersuchten Proben nicht auftraten und für eine Identifizierung der Zementart nicht von Bedeutung sind. Es muss angemerkt werden, dass der obere Grenz-CaO-Gehalt für den CaO-Typ 2 jenen Wert repräsentiert, unterhalb dessen die Melilithbildung infolge Kalkmangels nicht mehr *vollständig* stattfinden kann. Die dann zusätzlich entstehenden Phasen sind dann vom wirklichen Bildungsmechanismus des Melilith abhängig, welcher hier nicht untersucht wurde.

Weiterhin ist es nun möglich für jeden CaO-Typ einen Satz von Gleichungen aufzustellen, mit denen sich aus der chemischen Zusammensetzung der Ausgangsprobe die quantitative Phasenzusammensetzung, welche sich bei einer Temperaturbehandlung bei 1100°C einstellt, berechnen lässt. Diese Gleichungen sind für die CaO-Typen 3 bis 8 in Anhang 10 zusammengestellt.

Entsprechend Tabelle 15 und Anhang 10 ist stöchiometrische Zusammensetzung die Melilithphase von der chemischen Zusammensetzung der Ausgangsprobe abhängig. Ausgehend von Gleichung (62) entspricht sie nach Berücksichtigung der molaren Massen des Gehlenit, Akermanit und Ferrighlenit dem Ausdruck

$$C_2(A \frac{3,647u+1,65w}{3,647u+3,668v+3,3w} M \frac{3,668v}{3,647u+3,668v+3,3w} F \frac{1,65w}{3,647u+3,668v+3,3w}) S \frac{3,647u+7,337v+3,3w}{3,647u+3,668v+3,3w} \quad (67)$$

mit:

- u rechnerischer Gehlenitgehalt g/g in der getemperten Probe
- v rechnerischer Akermanitgehalt g/g in der getemperten Probe
- w rechnerischer Ferrighlenitgehalt g/g in der getemperten Probe

Da die Berechnungen zur Bestimmung des CaO-Typs und die folgenden Berechnungen der Phasenzusammensetzung recht aufwendig sind, ist es für den praktischen Einsatz sinnvoll, diese zu automatisieren. Abbildung 41 zeigt exemplarisch eine Programmoberfläche zur Berechnung der Phasenzusammensetzung nach einer Temperaturbehandlung bei 1100 °C, welche in einer Tabellenkalkulation realisiert wurde.

Tabelle 15: Rechnerisch ermittelte Phasenbildung in Abhängigkeit von den CaO-Gehalten

CaO-Gehalt [Ma.-%]	CaO-Typ	Freikalk	Belit	Ferri- gehlenit	Gehlenit	Aker- manit	Merwinit	Ye'elimit	Aluminat- ferrit	C $\bar{S}$	M	S
> 0,551 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 1,053 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 1,867 SiO <sub>2</sub> + 0,7 SO <sub>3</sub>	8	●	●	○	○	○	○	●	●	●	●	○
= 0,551 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 1,053 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 1,867 SiO <sub>2</sub> + 0,7 SO <sub>3</sub>	7	○	●	○	○	○	○	●	●	●	●	○
< 0,551 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 1,053 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 1,867 SiO <sub>2</sub> + 0,7 SO <sub>3</sub> > 0,551 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 0,352 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 1,867 SiO <sub>2</sub> + 0,7 SO <sub>3</sub>		○	●	●	○	○	○	●	●	●	●	○
= 0,551 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 0,352 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 1,867 SiO <sub>2</sub> + 0,7 SO <sub>3</sub>	6	○	●	●	○	○	○	●	○	●	●	○
< 0,551 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 0,352 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 1,867 SiO <sub>2</sub> + 0,7 SO <sub>3</sub> > 0,551 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 0,352 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 1,867 SiO <sub>2</sub> + 0,7 SO <sub>3</sub> - 1,392 MgO		○	●	●	○	○	○	●	○	●	●	○
= 0,551 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 0,352 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 1,867 SiO <sub>2</sub> + 0,7 SO <sub>3</sub> - 1,392 MgO	5	○	●	●	○	○	○	●	○	●	○	○
< 0,551 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 0,352 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 1,867 SiO <sub>2</sub> + 0,7 SO <sub>3</sub> - 1,392 MgO > 1,867 SiO <sub>2</sub> + 0,7 SO <sub>3</sub> - 1,392 MgO		○	●	●	○	○	○	●	○	●	○	○
= 1,867 SiO <sub>2</sub> + 0,7 SO <sub>3</sub> - 1,392 MgO	4	○	●	●	●	○	○	○	○	●	○	○
< 1,867 SiO <sub>2</sub> + 0,7 SO <sub>3</sub> - 1,392 MgO > 1,867 SiO <sub>2</sub> + 0,7 SO <sub>3</sub> - 2,784 MgO		○	●	●	●	○	○	○	○	●	○	○
= 1,867 SiO <sub>2</sub> + 0,7 SO <sub>3</sub> - 2,784 MgO	3	○	●	●	●	●	○	○	○	●	○	○
< 1,867 SiO <sub>2</sub> + 0,7 SO <sub>3</sub> - 2,784 MgO > 1,1 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 0,703 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 0,7 SO <sub>3</sub> + 2,784 MgO		○	●	●	●	●	○	○	○	●	○	●

● vorhanden    ● vorhanden, Menge im Bereich (CaO-Typ) variabel    ○ nicht vorhanden

The screenshot shows a Microsoft Excel spreadsheet titled "Phasenberechnung\_C02\_ZS". The spreadsheet is divided into several sections:

- Probe:** C02 Zementstein
- chemische Analyse der Ausgangsprobe**

	Werte	GV <sub>rel</sub>
	[Ma.-%]	[Ma.-%]
CaO	48,20	48,59
SiO <sub>2</sub>	29,20	29,44
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,30	8,37
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,40	1,41
SO <sub>3</sub>	2,20	2,22
MgO	6,00	6,05
Summe	95,30	96,07
- identifizierte Zementart:** CEM III/B
- GV:** 0,80
- Phasenbildung bei Temperaturbehandlung 1100 °C**

CaO-Typ	Freikalk	Periklas	Cristobalit	Anhydrit	Ferrit	Ye'elimit	Belit	Merwinitt	Melilith	Ferngehlenit	Gehlenit	Akermanit
5	0	0	0	3	0	2	19	49	23	5	18	0

Abbildung 41: Eingabemaske zur Berechnung der Phasenzusammensetzung

Nach der Eingabe der chemischen Analyse der Ausgangsprobe im oberen Bereich der Maske führt der Programm-Code zunächst eine Bestimmung des CaO-Typs durch. Danach wird der sich während der Temperung einstellende quantitative Phasenbestand berechnet und im unteren Bereich der Maske ausgegeben. Das Programm ist dahingehend erweiterbar, dass nach der Berechnung der Phasenzusammensetzung bestimmte, noch festzulegende Identifizierungskriterien überprüft und ausgewertet werden können und die in der Probe vorliegende Zementart bestimmt oder zumindest eingegrenzt werden kann. Als erstes Kriterium kann zunächst der CaO-Typ verwendet werden, welcher bereits eine Differenzierung zwischen bestimmten Zementarten zulässt. Weitere Kriterien könnten anhand der berechneten Phasenmengen bzw. anhand von Massenverhältnissen bestimmter Phasen definiert werden.

Zur Überprüfung der rechnerischen Prognose kann nun anhand der Gleichungen in Anhang 10 aus der chemischen Zusammensetzung der analysierten Zementsteinproben eine quantitative Phasenzusammensetzung nach einer Temperaturbehandlung bei 1100 °C berechnet werden. Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind in Tabelle 16 im Vergleich zu den entsprechenden Klassenmittelwerten der gemessenen Freikalkgehalte und XRD-Intensitäten dargestellt. Die grau markierten Zellen kennzeichnen auch hier die für eine Identifizierung in Frage kommenden Merkmale.

Es lässt sich erkennen, dass bei den Freikalkgehalten sowie den Melilith-, Merwinitt- und Ye'elimithgehalten die errechneten Werte recht gut mit den gemessenen Werten übereinstimmen. Lediglich die Melilith-Intensität der PU2(T)-Probe weicht von der Vorhersage ab. Etwas differenzierter ist die Übereinstimmung bei den Belitgehalten. Insgesamt kann aber festgestellt werden, dass Abweichungen in erster Linie bei jenen Probenklassen mit nur einer analysierten Probe auftreten und deshalb nicht repräsentativ für die Klasse sein müssen.

Bei den Aluminatferrit-, Anhydrit- und Periklasgehalten lassen die insgesamt sehr niedrigen Werte der Röntgenintensitäten kaum eine Korrelation zu. Jedoch ist anhand des Aluminatferrit/Ye'elimitt-Verhältnisses eine deutliche Unterscheidung zwischen normalen Portlandzementen, sulfatresistenten Portlandzementen und Weißzementen möglich. Während diese Verhältnis bei ersteren bei etwa 0,9 liegt zeigen die HS-Portlandzemente einen Wert von 7,5 und der Weißzement einen Wert von 0,1.

Tabelle 16: Vergleich der Mittelwerte der sich bei einer Temperaturbehandlung von 1100 °C rechnerisch bildenden Phasenmengen mit den Mittelwerten der gemessenen Freikalkgehalte und Röntgen-Intensitäten

Probenklasse	Freikalk		Belit		Melilith		Merwinith		Ye'elimith		Aluminatferrit		Belit		Periklas	
	C		C <sub>2</sub> S		C <sub>2</sub> (A,M,F)S <sub>1...2</sub>		C <sub>3</sub> MS <sub>2</sub>		C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> $\bar{S}$		C <sub>4</sub> AF		C $\bar{S}$		M	
	rechn.	chem.	rechn.	XRD	rechn.	XRD	rechn.	XRD	rechn.	XRD	rechn.	XRD	rechn.	XRD	rechn.	XRD
	Ma.-%	Ma.-%	Ma.-%	Cps	Ma.-%	Cps	Ma.-%	Cps	Ma.-%	Cps	Ma.-%	Cps	Ma.-%	Cps	Ma.-%	Cps
PZ1	19	15	58	29	0	0	0	0	2	0	15	2	4	0	1	0
PZ2	17	14	61	37	0	0	0	0	8	5	7	2	4	1	2	5
PZ3	22	—*	63	39	0	0	0	0	9	9	1	0	3	0	1	5
KS1	23	20	58	35	0	0	0	0	7	5	6	0	3	0	1	5
HS1	12	9	64	38	0	0	0	0	9	9	6	0	4	2	2	8
HS3	0	0	50	40	6	15	23	43	14	34	0	0	1	3	2	10
HS4	0	0	19	2	23	100	49	74	2	0	0	0	3	6	0	3
PU2(T)	0	0	67	29	5	0	0	0	11	19	7	1	4	0	2	4

\*) keine Messwerte vorhanden

## 7.6 Anwendung der Phasenbildungsvorgänge auf die Differenzierung der Zementarten nach EN 197

Im Folgenden soll nun versucht werden, die chemische Zusammensetzung der Zementsteine der in der europäischen Norm EN 197 [EN197] festgelegten Zementarten abzuschätzen und daraus die bei einer Temperaturbehandlung bei 1100 °C gebildeten Phasen zu bestimmen. Dem Anliegen der vorliegenden Arbeit entsprechend würde dies es im Umkehrschluss erlauben, aus der quantitativen Phasenanalyse einer getemperten Zementsteinprobe direkt Rückschlüsse auf die verwendete Zementart zu ziehen.

Die chemische Zusammensetzung eines Zementes wird von der chemischen Zusammensetzung seiner Bestandteile sowie von deren Anteilen bestimmt. Erstere kann in Abhängigkeit von dessen Herkunft stark variieren. Anhang 11 gibt einen Überblick über die in der Fachliteratur angegebenen chemischen Zusammensetzungen der einzelnen Zementbestandteile. In Anhang 12 sind die Mittelwerte und die Schwankungsbreiten der chemischen Zusammensetzungen für die Zementarten zusammengestellt, welche aus den möglichen Anteilen der Zementbestandteile nach EN 197 und den Mittelwerten für die chemischen Zusammensetzung der Zementbestandteile in Anhang 11 berechnet wurden.

Analog zu den experimentellen Ergebnissen kann auch für die Zementarten nach EN 197 eine Bestimmung der Phasenzusammensetzung, welche sich bei einer Temperaturbehandlung bei 1100 °C einstellt, durchgeführt werden. Eine Übersicht der sich daraus ergebenden der qualitativen Identifizierungskriterien gibt Anhang 13. Die Ergebnisse der Phasenberechnung für die jeweiligen mittleren Zusammensetzungen der Zementarten nach Anhang 12 zeigt Abbildung 42. Sie kann als Orientierung betrachtet werden, ist aber nicht repräsentativ für alle möglichen, der jeweiligen Zementart zuzuordnenden, chemischen Zusammensetzungen. Deshalb kann der wirkliche Phasenbestand von dem in Abbildung 42 dargestellten abweichen.

Den Darstellungen kann entnommen werden, dass Freikalk bei den CEM I-, den CEM II-L- und den CEM II/A-S-Zementen auftritt, da diese immer den CaO-Typ 8 repräsentieren. Daneben kann Freikalk auch bei CEM II/B-S- sowie bei allen anderen CEM II/A-Zementen entstehen.

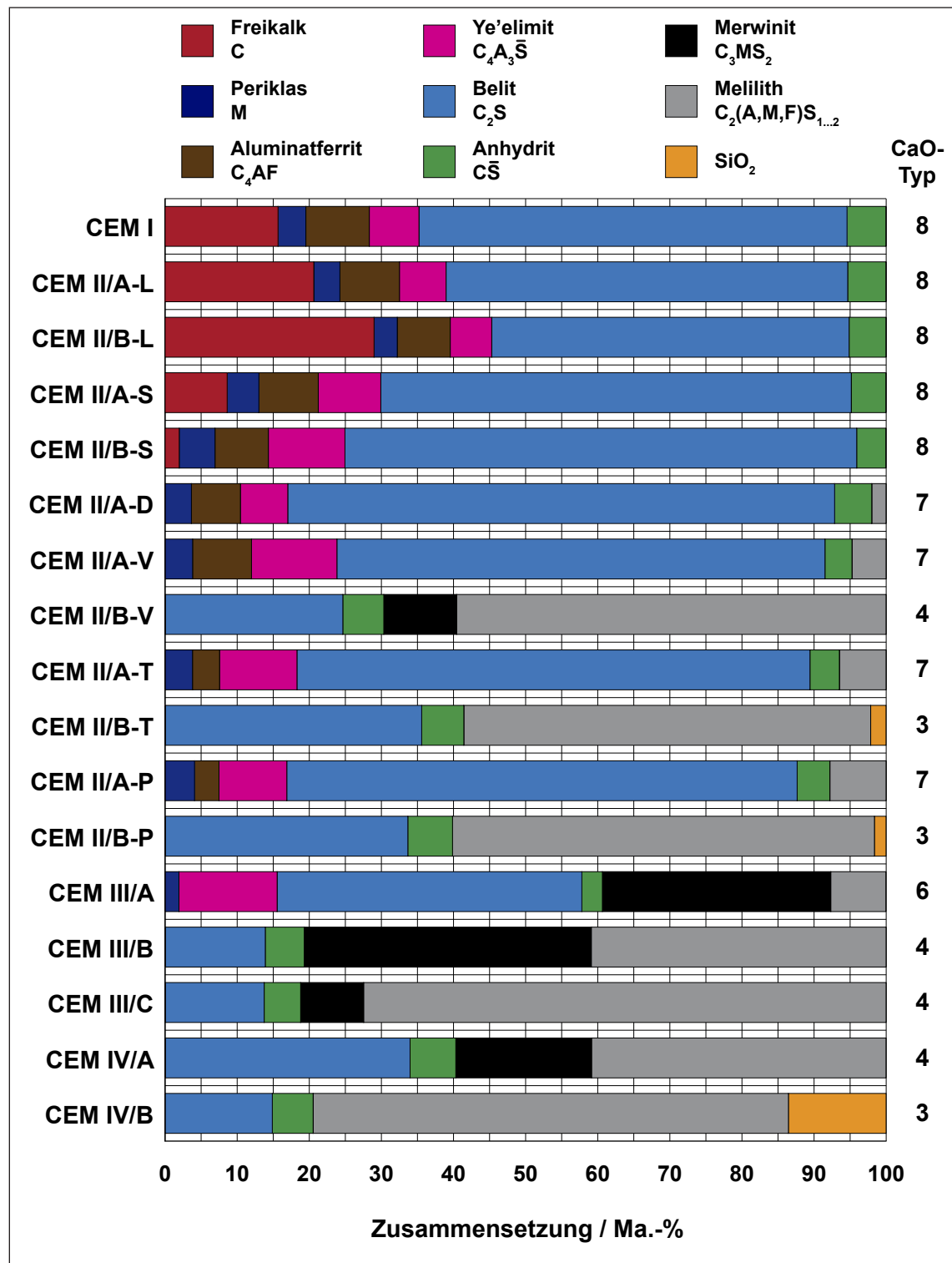


Abbildung 42: Prognose der Phasenzusammensetzung der Zementsteine für die Zementarten nach EN 197 nach einer Temperaturbehandlung bei 1100 °C, berechnet aus der mittleren chemischen Zusammensetzung der Zemente

Melilith entsteht ab einem CaO-Typ von 7 oder geringer. Er ist also bei allen CEM II/B-V-, CEM II/B-T-, CEM II/B-P-, CEM III/B-, CEM III/C und CEM IV/B-Zementen zu erwarten. Daneben



kann er bei CEM II/A-D-, CEM II/A-V-, CEM II/A-T-, CEM II/A-P-Zementen sowie bei CEM II/B-S-, CEM III/A- und CEM IV/A-Zementen auftreten.

Merwinit kann nur bei den CaO-Typen 4 bis 6 entstehen. Er muss bei CEM III/B-Zementen zwingend existieren, daneben kann er bei puzzolanehaltigen CEM II-Zementen sowie bei CEM III/A-, CEM III/C und CEM IV/A-Zementen gebildet werden.

Freies  $\text{SiO}_2$ , tritt meist als Cristobalit, bei einem CaO-Typ von 3 oder geringer auf. Dieser CaO-Typ kann bei CEM II/B-Zementen mit puzzolanischen Zuschlagstoffen sowie bei CEM IV-Zementen erreicht werden. Bei Hüttensanden als Zuschlagstoff kann laut Anhang 13 erst bei hohen Gehalten (CEM III/C) freies  $\text{SiO}_2$  entstehen.

Da Melilith, Merwinit und freies  $\text{SiO}_2$  bei CaO-Typ 8 grundsätzlich nicht auftreten, ist die Koexistenz einer dieser Phasen mit freiem CaO ausgeschlossen. Ebenfalls ausgeschlossen ist das gleichzeitige Vorliegen von Aluminatferritphase und Merwinit bzw. von Aluminatferritphase und freiem  $\text{SiO}_2$ . Merwinit und Ye'elimt koexistieren lediglich bei den CaO-Typen 5 und 6. Das gleichzeitige Auftreten beider Phase ist also insbesondere bei CEM III/A-Zementen zu erwarten, ist aber auch bei CEM III/B-, CEM II/A-D-, CEM II/A-P- und CEM II/A-T-Zementen sowie bei CEM II/A-V- und CEM II/B-V-Zementen möglich.

## 8 EINFLUSS DER GESTEINSKÖRNUNGEN AUF DIE PHASENBILDUNG BEI DER THERMISCHEN BEHANDLUNG

---

### 8.1 Vorüberlegungen zur Vergleichbarkeit der Untersuchungen

Auch bei den Mörtel- und Betonproben besteht das primäre Ziel der Untersuchungen in der Charakterisierung des Zementsteins. Da es bei der Anreicherung jedoch nicht möglich ist, in allen Mörtelproben einen konstanten Zementsteingehalt einzustellen, wurden die Messwerte für die o. g. Parameter mit Hilfe des Wertes für den HCl-unlöslichen Rückstand der angereicherten Probe – welcher bei HCl-unlöslichen Gesteinskörnungen näherungsweise den Anteil an Restgesteinskörnung repräsentiert – auf den Zementsteingehalt bezogen:

$$X' = X \cdot \frac{HCl_{GK} - HCl_{ZS}}{HCl_{GK} - HCl} \quad (68)$$

mit:

$X'$  auf den Zementsteingehalt bezogener Wert für Glühverlust, Portlandit-, bzw. Freikalkgehalt in Ma.-% oder XRD-Intensität in Cps

$X$  gemessener Wert für Glühverlust, Portlandit-, bzw. Freikalkgehalt in Ma.-% oder XRD-Intensität in Cps

$HCl$  HCl-unlöslicher Rückstand der Probe in Ma.-%

$HCl_{ZS}$  HCl-unlöslicher Rückstand des Zementsteins in Ma.-%

$HCl_{GK}$  HCl-unlöslicher Rückstand der Gesteinskörnung in Ma.-%

Durch den Bezug auf den Zementsteingehalt ist es indirekt möglich, Messwerte, welche sowohl durch den Zementstein als auch durch die Gesteinskörnung beeinflusst werden können, entsprechend zuzuordnen. Alle in der Folge angegebenen Werte sind deshalb auf den Zementsteingehalt bezogene Werte. Es muss jedoch berücksichtigt werden, dass für den Fall, dass die Gesteinskörnungen teilweise oder vollständig an den Reaktionen während einer Temperaturbehandlung beteiligt sind, eine Vergleichbarkeit mit den reinen Zementsteinen nicht mehr gegeben ist.

Da die Untersuchungen an den angereicherten Mörteln und Betonen im Gegensatz zu denen an den Zementpasten an einer deutlich reduzierten Probenanzahl durchgeführt wurden und deshalb die Probenklassen nur wenige Proben enthielten, wird in der Auswertung nicht mehr der Bereich angegeben sondern lediglich der für die Probenklasse geltende Mittelwert.

### 8.2 Durchgeführte Arbeiten

Als Ausgangsstoffe kamen eine Auswahl von Zementen sowie ein Normsand und 3 weitere stofflich verschiedene Gesteinskörnungen, bestehend aus Kies, Diabas und Kalkstein, zum Einsatz. Es wurden Prismen hergestellt, welche für die Dauer von mindestens 6 Monaten unter Wasser gelagert wurden. Die Zusammensetzung der Proben und die Herstellung der Prismen sind in den Abschnitten 5.3.3 und 5.3.4 beschrieben.

Nach der Anreicherung der Zementsteinmatrix wurden die Normmörtelproben bei 600 °C, 900 °C, 1000 °C und 1100 °C getempert. Die Betonproben wurden bei einer Temperatur von 1100 °C thermisch behandelt.

Die angereicherten Zementsteine sowie die getemperten Proben wurden mittels XRD phasenanalytisch charakterisiert. Auch an den Normmörtel- und Betonproben wurden die Glühverluste bei den Behandlungstemperaturen sowie die Portlandit- bzw. Freikalkgehalte bestimmt.

Einen Überblick über die an den Normmörtel- und Laborbetonproben durchgeführten Untersuchungen gibt Anhang 2.

### 8.3 Ergebnisse der Untersuchungen auf Abstraktionsebene 3 – Normmörtel

#### 8.3.1 Anreicherungsresultat

Der HCl-unlösliche Rückstand des Normsand wurde mit 99,4 Ma.-% bestimmt. Die aus dem nach Abschnitt 5.2.3 bestimmten HCl-unlöslichen Rückstand ermittelten Zementsteingehalte der angereicherten Mörtelproben lagen zwischen 71 und 78 Ma.-%.

#### 8.3.2 Abschätzung der Phasenbildung aus der chemischen Analyse

Die Abschätzung der Phasenbildung bei der Temperaturbehandlung der angereicherten Normmörtel-Proben soll ebenfalls auf der Basis der chemischen Zusammensetzung durchgeführt werden. Da jedoch nicht vorhergesagt werden kann, welcher Teil der Restgesteinskörnungen wirklich an den Reaktionen beteiligt ist, können für die auf die Reaktionen bezogen, wirksamen chemischen Zusammensetzungen lediglich Grenzwerte angegeben werden (Tabelle 17).

Tabelle 17: Berechnete Grenzwerte für die wirksame chemische Zusammensetzung der angereicherten Normmörtel-Proben bezogen auf glühverlustfreie Substanz

Probe	Zementart	reaktiver Anteil in Ma.-%												KSt III*	
		SiO <sub>2</sub>		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		CaO		MgO		SO <sub>3</sub>		von	bis
		von	bis	von	bis	von	bis	von	bis	von	bis	von	bis		
A01	CEM I 32,5 R	42,25	22,52	4,01	5,38	1,66	2,23	46,94	62,98	1,51	2,03	2,04	2,74	39	91
A02	CEM I 32,5 R -sd-	38,82	21,36	3,91	5,03	1,76	2,26	50,96	65,50	0,80	1,03	2,32	2,98	45	99
A03	CEM I 42,5 R	42,35	21,81	3,89	5,27	1,65	2,23	46,66	63,29	1,50	2,03	2,24	3,04	38	94
A04	CEM I 42,5 R - HS	41,65	20,72	3,26	4,43	3,72	5,05	47,81	64,95	0,76	1,03	1,59	2,16	39	99
A05	CEM I 42,5 R	41,22	19,74	4,92	6,71	2,09	2,85	45,22	61,75	1,49	2,03	2,46	3,36	36	97
A08	CEM I 42,5 R	43,24	20,41	3,73	5,23	1,68	2,36	44,69	62,67	1,39	1,95	2,85	4,00	36	99
B01	CEM II/A-S 42,5 R	45,31	22,71	4,15	5,86	1,45	2,06	43,42	61,36	1,45	2,06	2,25	3,19	34	87
B03	CEM II/A-L 32,5 R	43,37	20,41	3,52	4,94	1,45	2,04	48,22	67,78	0,76	1,07	1,99	2,79	39	107
B04	CEM II/B-T 42,5 R	46,51	24,48	5,56	7,85	2,71	3,82	38,86	54,86	1,46	2,07	2,85	4,03	29	70
C01	CEM III/A 32,5 NW/NA	45,69	26,96	6,05	8,14	1,21	1,63	38,73	52,09	3,78	5,09	1,89	2,54	30	62
C02	CEM III/B 32,5 NW/HS/NA	46,42	29,44	6,35	8,37	1,07	1,41	36,89	48,59	4,59	6,05	1,68	2,22	28	54

Der eine (jeweils linke Spalte) entspricht der Summe aus der chemischen Zusammensetzung von Zementstein und Restgesteinskörnung und repräsentiert den Fall, dass das gesamte SiO<sub>2</sub> der Restgesteinskörnung an der Reaktion beteiligt ist. Bei Restgesteinskörnungsgehalten zwischen 22 und 29 Ma.-% bedeutet diese eine starke Verschiebung hin zu hohen SiO<sub>2</sub>-Gehalten zwischen 38 und 47 Ma.-% und somit zu einem CaO-Typ von 4 oder geringer. Das führt entsprechend Tabelle 15 zu einer Phasenbildung, bei welcher ausschließlich Melilith, Merwinith, Anhydrit, ggf. Belit sowie

freies  $\text{SiO}_2$  entstehen. Der andere Grenzwert (jeweils rechte Spalte) steht für den Fall, dass sich die Restgesteinskörnung inert verhält. Hier entspricht die wirksame chemische Zusammensetzung der des Zementsteins, weshalb während der Temperaturbehandlung die gleichen Phasen entstehen sollten, wie sie für die Zementsteine berechnet wurden (Tabelle 15), lediglich „verdünnt“ durch die Gesteinskörnung.

### 8.3.3 Glühverluste der angereicherten Zementsteine

Wie Abbildung 43 zeigt, treten bei allen Proben hinsichtlich des Glühverlustes deutliche Unterschiede zwischen der Temperaturbehandlung bei 600 °C und bei 900 °C bzw. höher auf, welche sich nur mit der bei 600 °C noch nicht abgeschlossenen Entwässerung der Hydratphasen erklären lassen. Daneben lässt sich auch erkennen, dass bei 600 °C die Glühverluste der Portlandzementproben höher sind als die der anderen Proben.

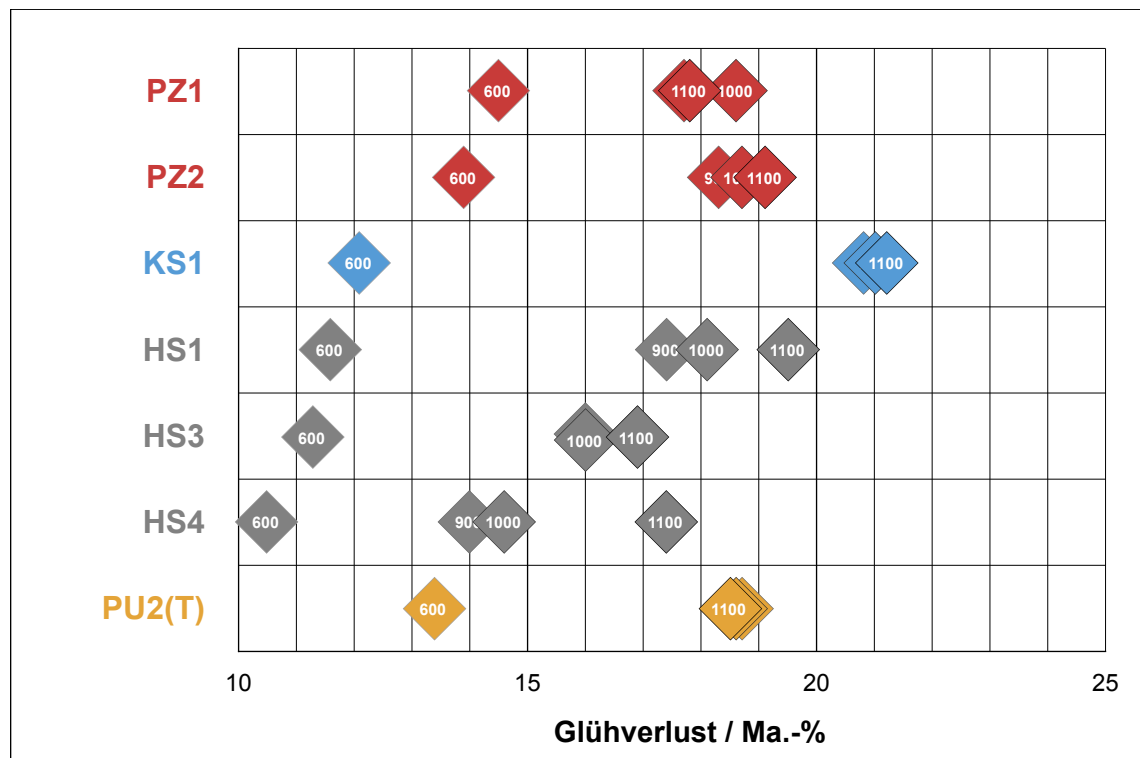


Abbildung 43: Auf den Zementsteingehalt bezogene Glühverluste der Normmörtel-Proben

Die größten Glühverluste treten bei den meisten Proben bei einer Behandlungstemperatur von 1100 °C auf. Lediglich bei der puzzolanhaltigen Probe (PU2(T)) sind die Glühverluste bei 900 °C, 1000 °C und 1100 °C nahezu identisch. Die PZ1-Probe zeigt bei 1000 °C ihren größten Glühverlust.

Die größten Glühverluste wurden bei einer Behandlungstemperatur von 1100 °C erwartungsgemäß bei den Portlandkalksteinzementproben gemessen.

Insgesamt ist die Übereinstimmung der auf den Zementsteinanteil bezogenen Messwerte der angereicherten Mörtelproben mit den an den reinen Zementpasten gemessenen Glühverlusten (Abbildung 24) gut.

### 8.3.4 Chemisch bestimmte Portlanditgehalte der angereicherten Zementsteine

Wie Abbildung 44 zeigt, sind die Portlanditgehalte der Normmörtelproben in fast allen Fällen geringer als die der Zementsteinproben. Dabei wurden die größten Unterschiede bei den Proben mit einem hohen Portlandzementklinkergehalt (PZ, HS1) gemessen. Lediglich die KS-Probe, welche ebenfalls einen hohen Klinkeranteil aufweist, zeigt nahezu gleiche Portlanditgehalte in der Zementstein- und Normmörtelprobe. Bei den Proben mit höheren Zumahlstoffgehalten (PU2, HS3, HS4) waren die Unterschiede in den Portlanditgehalten deutlich geringer.

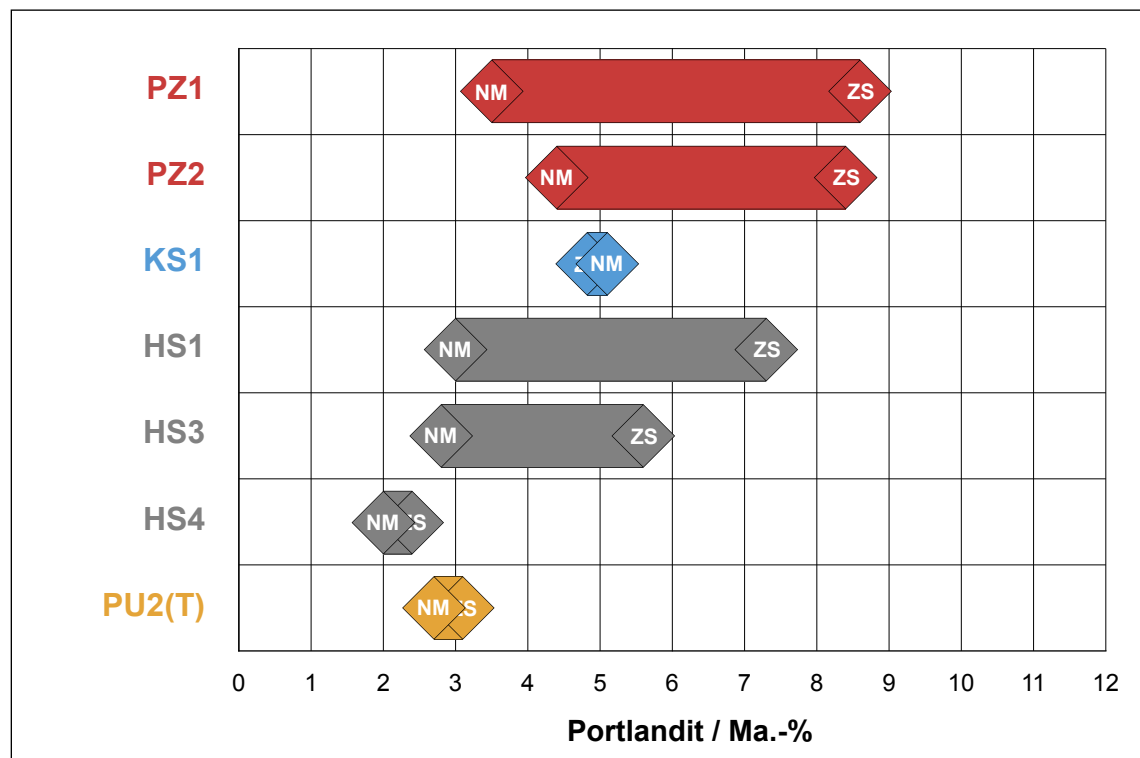


Abbildung 44: Auf den Zementsteingehalt bezogene mittlere Portlanditgehalte der Normmörtel-Proben im Vergleich zu den Zementsteinproben

Für den deutlich geringeren Portlanditgehalt der Normmörtelproben gibt es mehrere mögliche Erklärungen. Zum einen kann ein Teil des Portlandits durch Carbonatisierung in Calciumcarbonat umgewandelt worden sein. Zum anderen ist es nicht auszuschließen, dass eine geringe Menge Portlandit bei der Anreicherung der Zementsteinmatrix aus den Normmörteln verloren ging, weil es mit dem Grobgut entfernt wurde.

Insgesamt lagen die Werte aller Proben in einem sehr engen Bereich von 2-5 Ma.-%, wodurch der Portlanditgehalt für eine Identifizierung der Zementart nur sehr eingeschränkt nutzbar bleibt.

### 8.3.5 Chemisch bestimmte Freikalkgehalte der getemperten Proben

Nach einer Temperaturbehandlung bei 600 °C wurden mit 5,5 Ma.-% die höchsten mittleren Freikalkgehalte bei den „normalen“ Portlandzementen (PZ2) bestimmt (Abbildung 45). Alle anderen Proben liegen in ihrem Freikalkgehalt unter 3,0 Ma.-%.

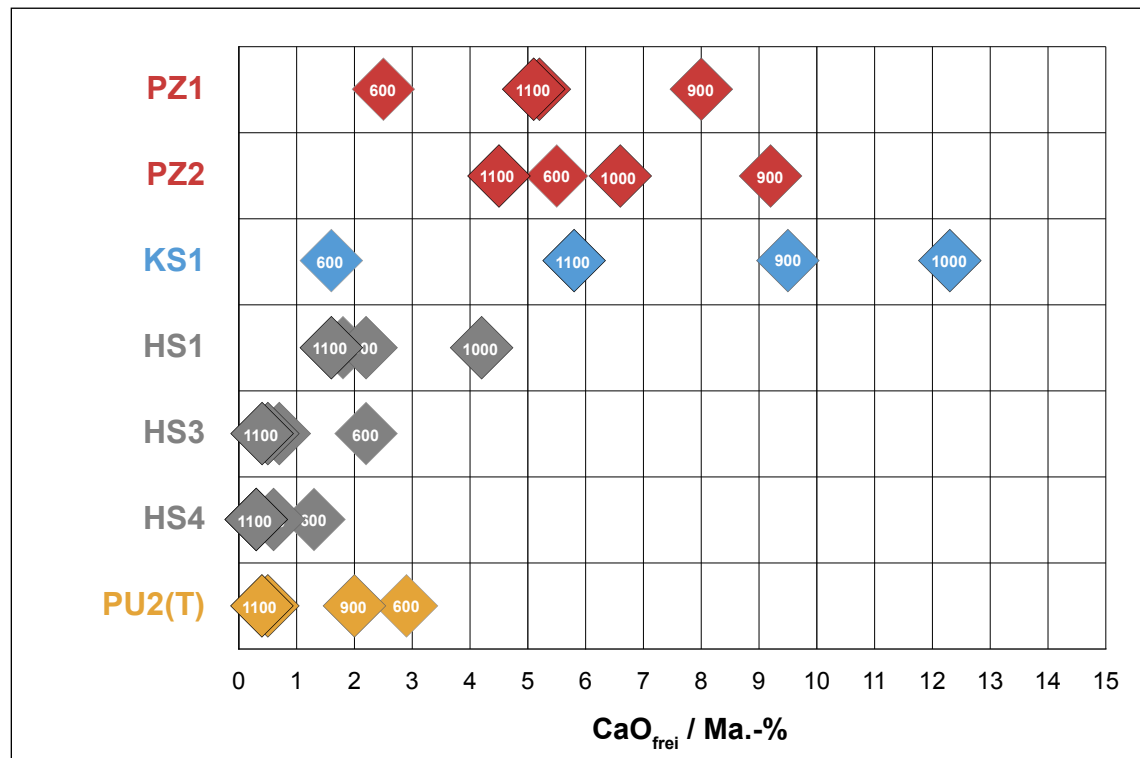


Abbildung 45: Auf den Zementsteingehalt bezogene mittlere Freikalkgehalte der bei getemperten Normmörtel-Proben

Bei einer Behandlungstemperatur 900 °C stieg der Freikalkgehalt den Portlandzement-Proben im Vergleich zur Temperung bei 600 °C deutlich an. Die erreichten Werte lagen nun bei 8,0 Ma.-% (PZ1) bzw. bei 9,2 Ma.-% (PZ2). Der Grund für diesen Anstieg besteht offenbar in der weiteren C-S-H-Entwässerung.

Ebenfalls ein leichter Anstieg des Freikalkgehaltes war wegen des hohen Portlandzementklinker-Anteils bei der HS1-Probe nachweisbar.

Der größte Anstieg trat mit einer Erhöhung des Freikalkgehaltes von 1,6 Ma.-% auf 9,5 Ma.-% bei der Portlandkalksteinzement-Probe (KS1) auf. Hier kommt es neben den bei den Portlandzement beobachteten Effekten zusätzlich zu einer thermischen Zersetzung des Kalksteines, welcher als Zumahlstoff im Zement enthalten ist.

Bei den Proben mit größeren Zumahlstoffgehalten (HS3, HS4, PU2(T)) konnte bei 900 °C in allen Fällen eine Verringerung der Freikalkgehalte gegenüber der Temperaturbehandlung bei 600 °C beobachtet werden. Da auch bei diesen Proben von einer weiteren Zersetzung der C-S-H-Phasen ausgegangen werden muss, kann angenommen werden, dass der dominierende Vorgang hier in der Bildung von kalkreicheren Phasen aus dem frei gewordenen CaO und den kalkarmen Bestandteilen der latent-hydraulischen und puzzolanischen Zumahlstoffe besteht.

Bei einer Behandlungstemperatur von 1000 °C ist bei den Portlandzementproben ein Rückgang des Freikalkgehaltes erkennbar. Da dieser Effekt bei den reinen Zementsteinen nicht auftrat, muss angenommen werden, dass bei dieser Behandlungstemperatur bereits verstärkt Reaktionen des aus dem Zementstein frei werdenden CaO mit Bestandteilen der Restgesteinskörnungen stattfinden.

Lediglich bei der KS1- und HS1-Probe stieg der Freikalkgehalt bei 1000 °C gegenüber 900 °C noch an. Während bei ersterer die Erklärung dafür in der nun weitgehend abgeschlossenen Kalkstein-

zersetzung zu finden ist, kann bei letzterer lediglich vermutet werden, dass die Reaktivität des bei dem Zerfall der Hydratationsprodukte frei werdenden CaO etwas geringer ist.

Bei den HS3-, HS4- und PU2(T)-Proben sinkt der Freikalkgehalt bei 1000 °C weiter, wobei sich, insbesondere bei den hohen Zumahlstoffgehalten aufweisenden Proben HS3 und HS4, der Freikalkwert mit 0,5 bzw. 0,3 Ma.-% bereits nah an der Nachweisgrenze befindet.

Nach einer Temperaturbehandlung bei 1100 °C konnte bei allen Proben gegenüber der Behandlungstemperatur von 1000 °C eine Verringerung der gemessenen Freikalkgehalte festgestellt werden. Diese war bei den Proben am ausgeprägtesten, welche bei 1000 °C noch steigende Freikalkwerte aufwiesen (KS1, HS1). Den höchsten Freikalkgehalt zeigte, wie bereits bei 1000 °C, die KS1-Probe mit 5,8 Ma.-%. Bei den Proben HS3 und HS4 konnte nur noch eine minimale Verringerung der bei 1000 °C ja bereits sehr kleinen Freikalkwerte beobachtet werden.

Eine Korrelation der Portlanditgehalte der Mörtel mit den Freikalkgehalten der getemperten Proben für die jeweiligen Probenklassen analog zu Abbildung 29 und Abbildung 30 erscheint wegen der verminderten Probenanzahl nicht sinnvoll. Jedoch kann, wie auch bei den Zementsteinen, die Abhängigkeit der Freikalkbildung bei der Temperung vom KSt III\*-Wert des Ausgangszementes bestimmt werden. Das Ergebnis zeigt Abbildung 46. Im Diagramm sind die gemessenen Freikalkgehalte im Vergleich zu den aus der chemischen Analyse der Zemente rechnerisch nach Anhang 10 ermittelten Freikalkgehalten für die Grenzfälle einer vollständigen bzw. einer nicht stattfindenden Reaktion des Normsandes dargestellt. Die chemische Zusammensetzung des Normsandes wurde auch hier mit 100 Ma.-% SiO<sub>2</sub> angesetzt.

Um zu überprüfen, ob der Zusammenhang zwischen KSt III\*-Wert und gebildeter Freikalkmenge auch im Fall einer Reaktionsbeteiligung der Gesteinskörnungen gilt, müssen sowohl für den KSt III\* als auch für den Freikalk *effektive Werte* eingesetzt werden. Für den KSt III\* bedeutet das, dass bei der Berechnung der reaktive Anteil der Gesteinskörnung berücksichtigt wird.

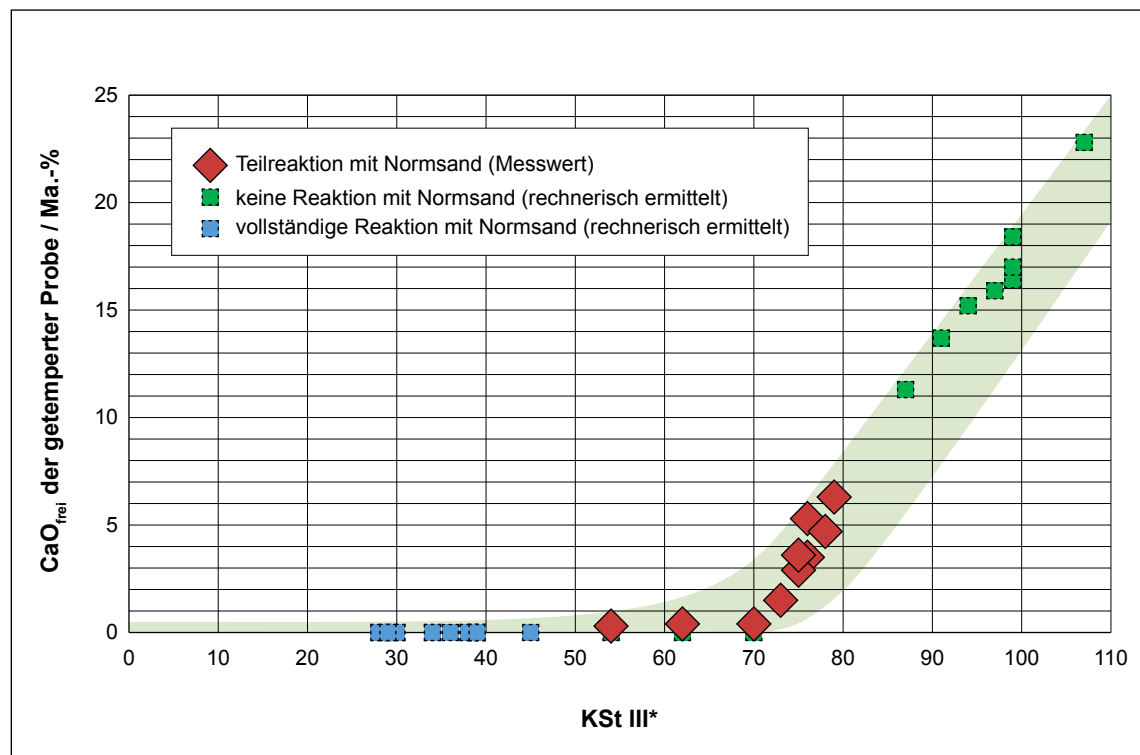


Abbildung 46: Abhängigkeit der Gehalte an freiem CaO in den getemperten Normmörtelproben vom KSt III\* der Ausgangszemente

Für den Grenzfall, dass die Gesteinskörnung *nicht* mit dem Zementstein reagiert, entspricht die effektive chemische Zusammensetzung der der Zementes. In dem anderen Grenzfall einer *kompletten Reaktionsbeteiligung* der Gesteinskörnung muss mit der chemischen Zusammensetzung der gesamten Probe gerechnet werden. Bei einem Normmörtel erhöht sich dadurch der effektive  $\text{SiO}_2$ -Anteil um den in der Probe enthaltenen Gesteinskörnungs-Rest. Auch der Bezug des Freikalkes auf den Zementsteinanteil in der Probe ist bei einer Reaktionsbeteiligung der Gesteinskörnung nicht anwendbar. Vielmehr muss auf die Summe der reagierenden Anteile, also den Zementanteil zuzüglich der reagierenden Gesteinskörnungsbestandteile umgerechnet werden.

Nach Abbildung 46 liegen die Messwerte im Bereich zwischen den für die o. g. Grenzfälle berechneten Werten in einem Bereich, welcher bereits für die reinen Zementsteine ermittelt wurde (Abbildung 31). Es zeigt sich, dass auch bei einer geringen Reaktionsbeteiligung der Gesteinskörnung der Zusammenhang zwischen der chemischen Zusammensetzung, welche der KSt III\*-Wert repräsentiert, und dem Freikalkgehalt in der Probe grundsätzlich als Identifizierungsmerkmal nutzen lässt. Jedoch werden mit zunehmender Reaktionsbeteiligung die Unterschiede zwischen den Zementarten geringer. Wie bereits bei den Zementsteinproben experimentell festgestellt wurde, wird unterhalb eines KSt III\*-Wertes von 75 praktisch kein freies  $\text{CaO}$  mehr gebildet. Die rechnerisch ermittelten Wertepaare in Abbildung 46 bestätigen dies.

Da die chemischen Zusammensetzungen der Zemente und des Normsand es bekannt sind, ist es möglich, den Anteil der Gesteinskörnung abzuschätzen, welcher während der Temperaturbehandlung mit dem Zementstein reagiert hat. Dazu muss der effektive  $\text{SiO}_2$ -Gehalt der Probe soweit erhöht werden, bis der sich daraus rechnerisch ergebende Freikalkgehalt dem auf die reagierende Substanz (Zement + reagierender Normsand) bezogenen gemessenen Freikalkgehalt entspricht. Bei den im Diagramm dargestellten Proben lagen die so ermittelten reaktiven Gesteinskörnungsbestandteile zwischen 3,6 und 7,9 Ma.-%, bezogen auf die glühverlustfreie Gesamtprobe. Der effektive  $\text{SiO}_2$ -Gehalt wurde dann auch für die Berechnung des effektiven KSt III\*-Wertes verwendet. Bei den Probenklassen PU2(T), HS3 und HS4, bei denen bereits der KSt III\*-Wert des Ausgangszementes kleiner als 75 ist, konnte der reagierende Normsandanteil so nicht ermittelt werden.

### 8.3.6 XRD-Intensitäten

In den angereicherten Normmörtel-Proben wurde vor und nach der Temperaturbehandlung qualitativ der gleiche Phasenbestand nachgewiesen wie in den Zementsteinproben. Jedoch konnte eine quantitative Verschiebung der Phasenzusammensetzung hin zu kalkärmeren Phasen beobachtet werden, was auf eine Reaktionsbeteiligung der Gesteinskörnung zurückzuführen ist. Im folgenden werden die Veränderungen des Phasenbestandes im Vergleich zu den Zementsteinproben diskutiert.

#### Quarz und Cristobalit

Die Quarz-Intensitäten der unbehandelten Proben liegen im Bereich von 95 (PZ2) bis 161 Cps (PU2(T)), wobei nur geringe Unterschiede zwischen den Zementarten erkennbar sind. Lediglich in der Portlandschieferzement-Probe PU2(T) konnte auch im reinen Zementstein Quarz nachgewiesen werden, was auch die große Quarz-Intensität in der Mörtelprobe erklärt.

Mit Ausnahme der HS4-Probe zeigt sich bei allen Proben nach der Temperung bei 1100 °C eine deutliche Verringerung der Quarz-Intensität auf Werte zwischen 88 Cps (PZ2) und 115 Cps (HS3). Der Intensitätswert der HS4-Probe entspricht mit 141 Cps in etwa dem auf glühverlustfreie Substanz umgerechneten Wert der unbehandelten Probe (142 Cps). Dass bei dieser Probe keine Verringerung der Quarz-Intensität auftritt ist nachvollziehbar, da bereits im reinen Zementstein nach der Temperaturbehandlung nur die kalkärmsten Phasen nachgewiesen werden konnten und somit kein Potential zur Bindung von weiterem  $\text{SiO}_2$  aus dem Normsand besteht.



Neben Quarz konnte in allen getemperten Proben mit Cristobalit die Hochtemperaturmodifikation des  $\text{SiO}_2$ -Phase mit Intensitäten zwischen 5 und 24 Cps nachgewiesen werden. Da Cristobalit in den reinen Zementsteinproben grundsätzlich nicht gefunden wurde, muss er durch eine Teilumwandlung des Quarzes der Restgesteinskörnungen entstanden sein. Da hierdurch auch die Quarzmenge in der Probe reduziert wird, ist es ohne quantitative Bestimmung der Quarz- und Cristobalitgehalte nicht möglich, anhand dieser Phasen Rückschlüsse auf den Anteil der Restgesteinskörnung zu ziehen, welcher mit den Phasen des Zementsteins reagiert hat.

### Calcit

Bei den angereicherten Zementsteinen der Normmörtel-Proben zeigte die KS1-Probe mit 29 Cps die größte Calcit-Intensität. Alle anderen Proben wiesen Intensitäten kleiner 14 Cps auf. Lediglich in 2 der PZ2-Proben konnte kein Calcit identifiziert werden.

Die im Vergleich zu den reinen Zementsteinen etwas höheren Calcit-Intensitäten bestätigen die These von der Carbonatisierung des Portlandits.

Nach der Temperaturbehandlung bei 1100 °C war erwartungsgemäß in keiner der Proben Calcit nachweisbar.

### Calciumsilicate

Abbildung 47 zeigt die  $\text{C}_2\text{S}$ -Intensitäten der bei 1100 °C getemperten Normmörtel Proben im Vergleich zu denen der Zementsteinproben.

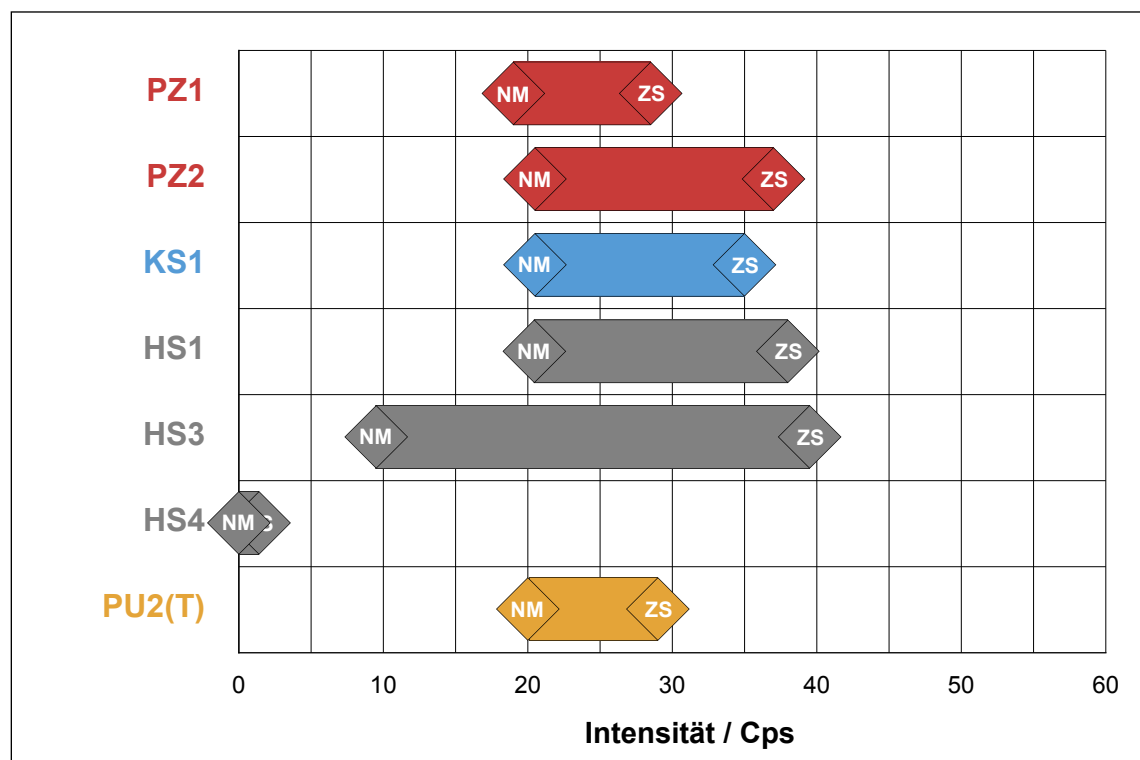


Abbildung 47: Auf den Zementsteingehalt bezogene  $\text{C}_2\text{S}$ -Intensitäten der bei 1100 °C getemperten Normmörtel-Proben im Vergleich zu den Zementsteinproben

Zunächst kann festgestellt werden, dass die Normmörtelproben deutlich geringere  $C_2S$ -Intensitäten zeigen als die entsprechenden Zementsteinproben. Dies ist nachvollziehbar, da  $C_2S$  mit einem CaO-Anteil von etwa 50 Ma.-% eine kalkreiche Phase ist, und sich die chemischen Reaktionen beim Hinzukommen einer weiteren  $SiO_2$ -Quelle aus den Restgesteinskörnungen in Richtung der Bildung kalkärmerer Phasen verschiebt. Dabei ist die Differenz der Belit-Intensitäten zwischen Normmörteln und reinen Zementsteinen bei den kalkreichen Zementen (PZ, KS) geringer, da bei diesen der Kalküberschuss einen „Puffer“ gegenüber der Verschiebung der Phasenzusammensetzung darstellt. Das heißt, erst wenn das freie CaO bei den Reaktionen aufgebraucht wurde, werden andere kalkreiche Phasen, wie  $C_2S$  und  $C_4AF$ , in kalkärmere Phasen umgewandelt. Besonders ausgeprägt ist der Unterschied in den  $C_2S$ -Intensitäten zwischen Normmörtel und Zementstein bei der HS3 Probe, was sich damit erklären lässt, dass es bei dieser Probe durch das zusätzliche  $SiO_2$  aus dem Normsand offenbar zu einer Änderung des CaO-Typs von 5 zu 4 kommt (vgl. auch Tabelle 15).

Trotz der Verschiebung der Phasenzusammensetzung ergibt sich eine eindeutige Unterscheidungsmöglichkeit zwischen den CEM III-Proben (HS3 und HS4), bei welchen Belit-Intensitäten von höchstens 9 Cps auftraten, und den anderen Proben, bei denen die Belit-Intensitäten größer als 17 Cps waren. Die größten Belit-Intensitäten wurden mit 21 Cps in PZ2-Proben bestimmt. In der HS4 wurde kein Belit identifiziert, was auch eine Unterscheidung zur HS3-Probe zulässt.

### Aluminate und Aluminatferrite

Aluminate und Aluminatferrite konnten in den getemperten Normmörtelproben röntgenografisch nicht nachgewiesen werden. Ye'elimit wurde in den Probenklassen PU2(T) (15 Cps), HS3 (5 Cps), HS1 (4 Cps) und PZ2 (3 Cps) gefunden.

Nach einer Extraktion der Calciumsilicate mittels Salicylsäure traten in einigen Proben sowohl Aluminatferrit-Peaks als auch ausgeprägte Ye'elimit-Peaks auf.

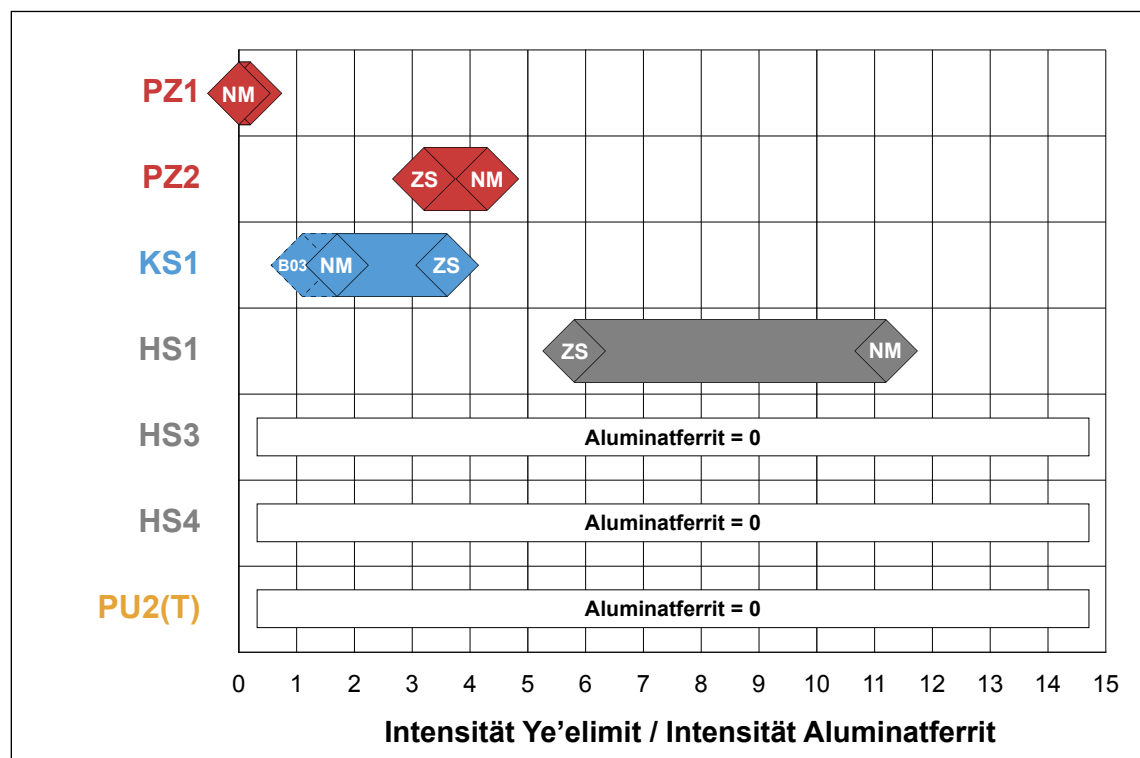


Abbildung 48: Vergleich der Ye'elimit/Aluminatferrit-Intensitätsverhältnisse der bei 1100 °C getemperten Zementstein- und Mörtelproben (extrahierte Proben)

Abbildung 48 zeigt die Ye'elim/Aluminatferrit-Intensitätsverhältnisse der Mörtelproben im Vergleich zu den Zementsteinproben. Während bei der Probenklasse PZ1 praktisch keine Veränderung auftritt, stieg bei den PZ2- und HS1-Proben das Ye'elim/Aluminatferrit-Verhältnis an.

Der Mittelwert aus allen KS1-Proben ist zwar größer als der Wert der Normmörtelprobe B03, jedoch zeigt ein direkter Vergleich Zementsteinprobe B03 (gestichelte Umrandung) - Normmörtelprobe B03, dass auch hier das Ye'elim/Aluminatferrit-Verhältnis sinkt.

Dieses Verhalten ist nachvollziehbar, da entsprechend der hier aufgestellten Theorie zur Phasenbildung bei abnehmendem CaO-Gehalt in der Probe das  $C_4AF$  vor dem Ye'elim unter Bildung einer kalkärmeren Phase reagiert, was zur Verringerung des  $C_4AF$ -Gehaltes der Probe und zur Vergrößerung der Ye'elim/Aluminatferrit-Verhältnisses führt.

Unabhängig von den Veränderungen, welche in Gegenwart von Normsand auftraten, bestehen die Unterscheidungsmöglichkeiten, insbesondere zwischen PZ1- und PZ2-Proben, weiter.

### Melilith und Merwinit

Alle Normmörtel-Proben, bei denen bereits in den getemperten Zementsteinen Melilith nachgewiesen werden konnte (HS3, HS 4), zeigten nach einer Temperaturbehandlung bei 1100 °C eine erhöhte Melilith-Intensität (Abbildung 49). Das trifft auch auf die HS4-Probe zu, obwohl der Mittelwert der Zementsteinproben hier wegen der sehr großen Schankungsbreite der Melilith-Intensitäten (siehe Abbildung 40) höher ist. Zur Verdeutlichung wurde deshalb in Abbildung 49 zusätzlich der Einzelwert der Zementsteinprobe C02 (gestrichelte Umrandung) dargestellt. Daneben konnte auch in den Normmörteln der HS1- sowie der PU2(T)-Probe Melilith nachgewiesen werden obwohl dieses in den zugehörigen Zementsteinproben nicht auftrat. Hingegen wurde in den Normmörtel-Proben der kalkreichen Zemente PZ und KS, wie bereits bei den Zementsteinen, kein Melilith identifiziert.

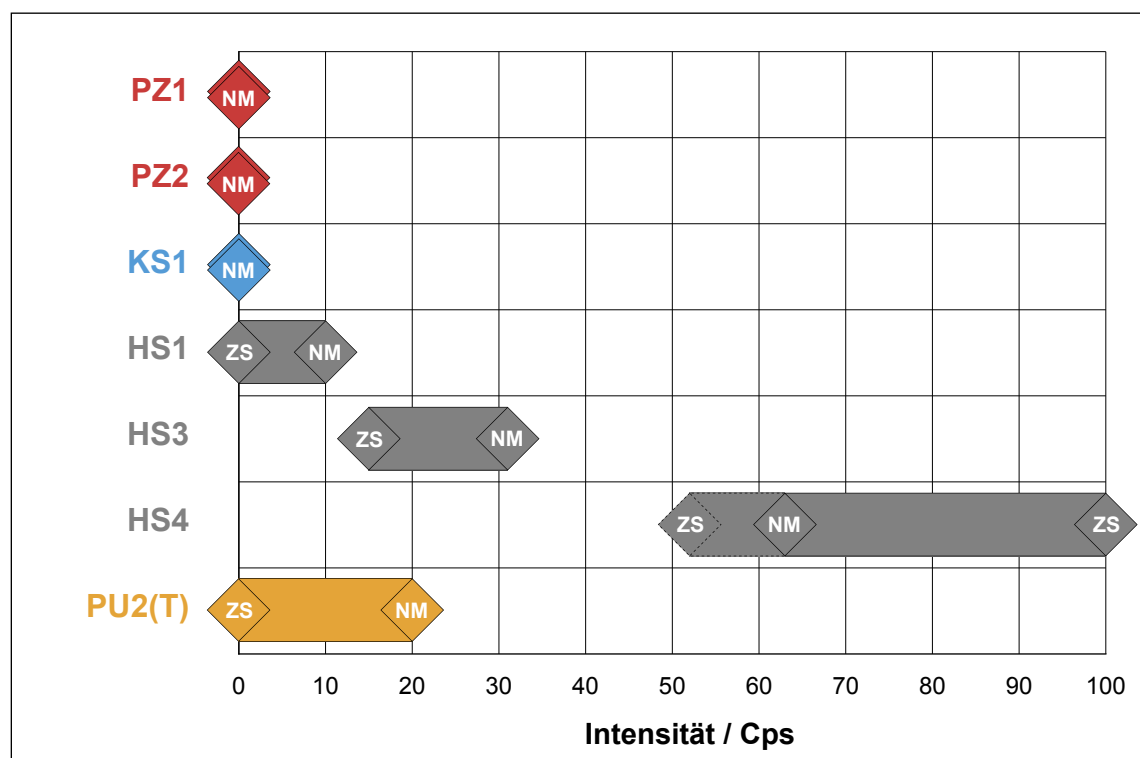


Abbildung 49: Auf den Zementsteingehalt bezogene Melilith-Intensitäten der bei 1100 °C getemperten Normmörtel-Proben im Vergleich zu den Zementsteinproben

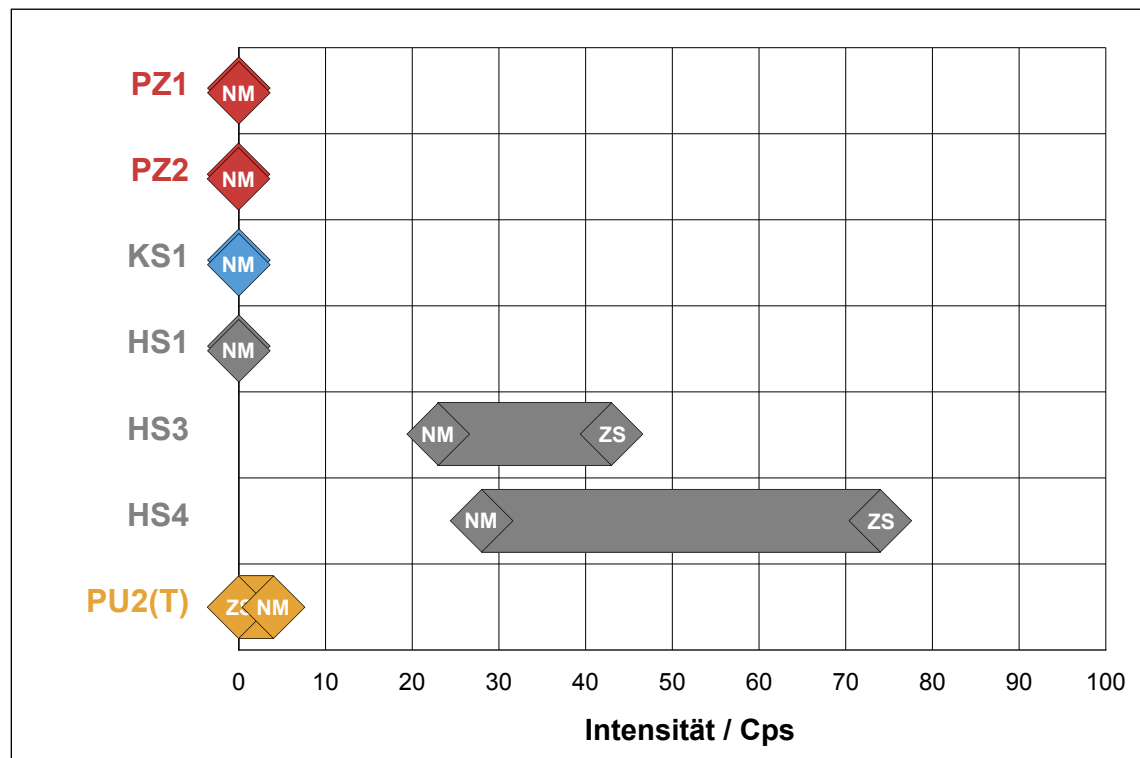


Abbildung 50: Auf den Zementsteingehalt bezogene Merwinit-Intensitäten der bei 1100 °C getemperten Normmörtel-Proben im Vergleich zu den Zementsteinproben

Ähnliches trifft auf den Merwinit zu. Konnte dieser nach einer Temperung bei 1100 °C an den reinen Zementsteinen lediglich in den CEM III-Proben (HS3 und HS4) identifiziert werden, so trat bei den behandelten Normmörteln auch in der Portlandschieferzementprobe Merwinit in geringer Intensität auf (Abbildung 50). Demgegenüber zeigten die HS3- und HS4-Proben mit 23 bzw. 28 Cps deutlich geringere Merwinit-Intensitäten als die zugehörigen reinen Zementsteine. Diese Verringerung der Merwinit-Intensität entspricht jedoch ebenfalls den ermittelten Reaktionsmechanismen. Ein Blick auf Tabelle 15 zeigt, dass die für eine bestimmte chemischen Zusammensetzung der Probe maximale Merwinitmenge bei einem CaO-Typ von 5 gebildet wird.

Bei höheren CaO-Typen sinkt die gebildete Merwinitmenge, da hier bevorzugt Belit gebildet wird. Bei CaO-Typen kleiner als 5 entsteht zunehmend das kalkärmere Akermanit als Bestandteil der Melilith-Mischkristalls, wobei auch hier die Merwinitmenge abnimmt.

### 8.3.7 Zusammenfassung der Ergebnisse der Untersuchungen an den Normmörtelproben und sich daraus ergebende Identifizierungsmöglichkeiten

Während die auf die Zementsteingehalte bezogenen Portlanditgehalte der angereicherten Normmörtel in etwa die gleichen Werte aufweisen wie die der Zementpasten, zeigt sich bei den getemperten Proben hinsichtlich des Gehaltes an freiem CaO ein völlig anderes Bild. Beginnend bei 600 °C sind mit zunehmender Behandlungstemperatur und am deutlichsten ausgeprägt bei 1100 °C, deutliche Unterschiede zwischen den gesteinskörnungsfreien Proben und den Mörtelproben zu erkennen. Während an den reinen Zementsteinproben der Portland- und Portlandkalsteinzemente nach einer Temperung bei 1100 °C Freikalkgehalte von 12 bis 20 Ma.-% gemessen wurden (Ausnahme: Probe A06 mit 2 Ma.-%), erreichten die entsprechenden Normmörtelproben Freikalk-

werte von 3 bis 6 Ma.-%. Da mit dem Bezug der Freikalkwerte auf den Zementsteingehalt der Probe der Verdünnungseffekt durch die verbliebenen Gesteinskörnungsanteile als Ursache für dieses Verhalten ausgeschlossen werden kann, muss davon ausgegangen werden, dass ein Teil des freien Kalks mit Teilen der verbliebenen Quarz-Gesteinskörnungen reagiert. Dabei ist, insbesondere bei kalkarmen Proben, eine Verschiebung des CaO-Typs hin zu niedrigeren Werten wahrscheinlich. Rechnerisch wird der Übergang von CaO Typ 6 zu CaO-Typ 5 für die HS3-Probe C01 bei einer Erhöhung des reaktiven SiO<sub>2</sub>-Anteils um 2 Ma.-% erreicht. Das entspricht ca. 8 Ma.-% der in der Probe enthaltenen Rest-Gesteinskörnung. Der Übergang zu CaO-Typ 4 findet für die gleiche Probe bei einem zusätzlichen SiO<sub>2</sub>-Angebot von 4 Ma.-% statt. Für die HS4-Probe C02 wird die Änderung des CaO-Typs von 5 auf 4 bereits bei einer Erhöhung des reaktiven SiO<sub>2</sub>-Anteils um 1 Ma.-% erreicht, die Änderung des CaO-Typs auf 3 bei 5 Ma.-% mehr reaktivem SiO<sub>2</sub>. Diese Werte liegen in dem in Abschnitt 8.3.5 für die untersuchten Proben ermittelten Bereich der reaktiven Gesteinskörnungsanteile.

Die Verschiebung des CaO-Typs hin zu niedrigeren Werten führt stets zur Bildung von in der Summe kalkärmeren Reaktionsprodukten.

Die bei der durchgeführten Temperaturbehandlung mit dem Zementstein reagierenden Anteile des Normsandess waren jedoch gering. Deshalb haben die an den Zementsteinen ermittelten Identifizierungsmerkmale prinzipiell auch für Normmörtel Gültigkeit.

Die Gesichtspunkte für eine mögliche Identifizierung, welche sich aus den Untersuchungen an den angereicherten Normmörteln ergeben, können wie folgt zusammengefasst werden:

- (1) *Glühverluste* von mehr als 20 Ma.-% traten lediglich bei Portlandkalksteinzementproben auf.
- (2) *Portlandit*gehalte in den angereicherten Zementsteinen größer als 5 Ma.-% deuten auf das Vorliegen eines Portlandzementes hin.
- (3) Ein *Freikalk*gehalt nach einer Temperung bei 1100 °C von mehr als 3 Ma.-% deutet auf das Vorliegen einer CEM I- oder CEM II/A-L-Probe hin. Wenn freies CaO von mehr als 0,5 Ma.-% nachweisbar ist, kann es sich nicht um eine CEM II/B-T- oder um eine CEM III-Probe handeln.
- (4) Eine *Quarz*-Intensität in der angereicherten Mörtelprobe von mehr als 160 Cps ist ein Indiz für das Vorliegen eines CEM II/B-T, da hier der Zement neben der Gesteinskörnung eine weitere SiO<sub>2</sub>-Quelle darstellt.
- (5) *Quarz*-Intensitäten von über 140 Cps könnten auf das Vorliegen eines Zementes mit mindestens 66 Ma.-% Hüttensandanteil (CEM III/B) hindeuten, da dieser nach der Temperung bei 1100 °C die CEM III/B-Probe einen deutlich höheren Quarzgehalt zeigte als alle anderen Proben ( $\leq 115$  Cps).
- (6) *Calcit*-Intensitäten in der angereicherten Mörtelprobe von größer als 14 Cps weisen eindeutig auf das Vorliegen eines CEM II-L hin.
- (7) Fehlendes *Belit* in den bei 1100 °C getemperten Proben ist ein Identifizierungsmerkmal von CEM III/B-Zementen, in welchen kein *Belit* nachgewiesen werden konnte. Intensitäten kleiner als 15 Cps deuten auf einen CEM III/A-Zement hin.
- (8) Wenn *Ye'elimit* in den Proben nach einer Temperaturbehandlung bei 1100 °C und anschließender Extraktion der Calciumsilicate mittels Salicylsäure nicht nachweisbar ist, kann es sich nur um eine CEM I-HS oder um eine CEM III-Probe handeln.

- (9) *Aluminatferrit* konnte in den angereicherten Mörteln nach einer Temperung bei 1100 °C und anschließender Salicylsäure-Extraktion an allen Proben mit Ausnahme der CEM II/B-T-Probe und der CEM III-Proben nachgewiesen werden.
- (10) Anhand des *Ye'elimit/Aluminatferrit*-Verhältnisses lässt sich sehr gut eine CEM I-HS-Probe identifizieren. Es weist bei dieser einen Wert kleiner als 0,1 auf. Bei allen anderen PZ-Proben sowie bei den KS-Proben liegt das Verhältnis zwischen 1 und 5, bei HS1-Proben oberhalb von 5.
- (11) Wenn *Melilith* in einer bei 1100 °C getemperten Probe nicht identifiziert werden kann, deutet das auf das Vorliegen eines Portland- oder Portlandkalksteinzementes hin. Weiterhin kann davon ausgegangen werden, dass die Probe bei *Melilith*-Intensitäten größer 15 Cps einen Zement mit hohem Gehalt an latent-hydraulischen oder puzzolanischen Zuschlagstoffen, wie zum Beispiel CEM II/B-S, CEM II/B-T, CEM II/B-P, CEM III oder CEM IV enthält. *Melilith*-Intensitäten größer als 35 Cps traten bei den untersuchten Proben nur bei dem CEM III/B auf.
- (12) Tritt *Merwinite* in einer bei 1100 °C getemperten Probe auf, so schließt dies das Vorliegen eines CEM I oder eines CEM II/A-L aus. Intensitäten über 20 Cps sind ein eindeutiges Indiz dafür, dass die Probe einen CEM III enthält.

## 8.4 Überprüfung der Anwendbarkeit der Identifizierungskriterien auf Mörtel und Betone mit verschiedenen Gesteinskörnungen

In diesem Kapitel sollen die Ergebnisse der Untersuchungen dargestellt und diskutiert werden, welche die Einflüsse einiger anderer Gesteinskörnungen auf die Identifizierungskriterien zeigen. Es kamen 3 Typen zum Einsatz, welche die in Mörteln und Betonen am häufigsten eingesetzten normalen Gesteinskörnungen stofflich und mineralogisch repräsentieren. In ihrer chemischen Zusammensetzung weichen sie in der hier dargestellten Reihenfolge zunehmend von dem ausführlicher untersuchten Normsand ab. Da die Probenanzahl im Vergleich zu den Normmörtelproben nochmals reduziert wurde, können hier nur exemplarisch die vom Normsand abweichenden Einflüsse der Restgesteinskörnungen auf den Phasenbestand nach der Temperaturbehandlung und damit auf die Identifizierungsmöglichkeiten der eingesetzten Zementart dargestellt werden.

### 8.4.1 Gesteinskörnungen aus Kies

Gesteinskörnungen aus Kies enthalten als Hauptkomponente Quarz. Sie entsprechen damit in ihrer chemischen Zusammensetzung weitgehend dem Normsand, enthalten aber in der Regel mehr Verunreinigungen und mehr amorphe bzw. mikrokristalline Bestandteile. Deshalb kann erwartet werden, dass die Reaktivität des Kiesel gegenüber dem Normsand größer ist.

#### *Anreicherung*

Um auch bei Unterschieden in der Anreicherung eine Vergleichbarkeit der Proben untereinander zu erreichen, wurden, wie bereits bei den Normmörtelproben, die Werte der Glühverluste, der Portlanditgehalte sowie die Röntgen-Intensitäten auf den jeweiligen Zementsteingehalt bezogen. Anders als beim Normsand können jedoch beim Kies die in Salzsäure löslichen Anteile, welche mit 1,19 Ma.-% bestimmt wurden, nicht vernachlässigt werden. Die bestimmten Zementsteingehalte der Betonproben mit Kies-Gesteinskörnung lagen zwischen 62 und 68 Ma.-% und waren somit deutlich geringer als die der Normmörtelproben, was auf eine Abhängigkeit des Anreicherungs-ergebnisses von der Gesteinskörnung schließen lässt.

### **Portlanditgehalte**

Die Portlanditgehalte der angereicherten Kiesbeton-Proben lagen mit Werten von 0,6 Ma.-% bei der PU3-Probe bis 3,4 Ma.-% bei der HS2-Probe deutlich unter denen der Normmörtel-Proben. Dabei wurden an den PZ2-, KS1- und HS2-Proben etwas größere Portlanditgehalte gemessen als an den HS3-, HS4-, PU2(P)- und PU3-Proben. Jedoch zeigte auch eine HS3-Probe einen Portlanditgehalt größer als 2 Ma.-%, weshalb eine Differenzierung der Zementarten anhand der Portlanditgehalte kaum möglich ist.

### **Röntgen-Intensitäten**

Der Phasenbestand ist qualitativ mit dem der Zementsteine und der angereicherten Normmörtel identisch. Bedingt durch die schlechtere Anreicherung des Zementsteins sowie die gegenüber dem Normsand größere Reaktivität des Kieses war jedoch die bereits bei den Normmörtelproben festgestellte Verschiebung der Phasenzusammensetzung in Richtung kalkärmerer Phasen etwas ausgeprägter.

Im Vergleich zu den Normmörteln deutlich höhere Calcit-Intensitäten deuten auf eine verstärkte Carbonatisierung des Portlandits hin und korrelieren mit den chemisch bestimmten geringen Portlanditgehalten.

Die Belit-Intensitäten der untersuchten Proben lagen bei der Probeklasse KS nur geringfügig (3 Cps) über denen der Normmörtel. Bei den PZ2-Proben war der Unterschied mit etwa 8 Cps etwas ausgeprägter. Eine Erhöhung des Belit-Gehaltes durch zusätzliches SiO<sub>2</sub> aus reaktiven Gesteinskörnungen ist bei kalkreichen Ausgangszementen (KS und PZ) nachvollziehbar, da bei diesen mit dem freien CaO zusätzlich Belit gebildet werden kann.

Auch in der PU3-Probe wurde mit einer Intensität von 16 Cps Belit identifiziert. In den HS3-Proben wurden höhere Belit-Intensitäten gemessen als in der Normmörtelprobe. Auch in der HS4-Probe konnte, im Gegensatz zur HS4-Normmörtelprobe, eine geringe Belit-Intensität gemessen werden. Im Gegensatz zu den aus kalkreichen Zementen hergestellten Proben widerspricht dies der rechnerischen Prognose zur Phasenzusammensetzung für die Annahme, dass der reaktive Anteil der Kies-Gesteinskörnung größer ist, als der des Normsandes. Weiterführende Untersuchungen mit einer größeren Probenanzahl für die jeweiligen Probenklassen müssen Aufschluss darüber geben, ob dieses Verhalten systematisch ist, oder in der Schwankung der Messwerte innerhalb der Probenklassen begründet liegt. Ein Indiz dafür, dass Letzteres zutrifft, liefert ein Vergleich der entsprechenden Belit-Intensitäten der reinen Zementsteine, der darauf hindeutet, dass o. g. Verhalten auf die chemische Zusammensetzung der verwendeten Zemente zurückzuführen ist.

Ye'elimite konnte nach der Temperaturbehandlung an den PZ2-, KS1-, HS2- und HS3-Proben nachgewiesen werden. Die Intensitäten waren dabei mit 4 bis 8 Cps sehr gering. Aluminatferrit wurde lediglich in den mit Salicylsäure extrahierten Probenklassen PZ, KS1, HS2 und PU2(P) gefunden. Auch die Ye'elimite-Peaks waren nach der Extraktion ausgeprägter. Bedingt durch die im Vergleich zu den Normmörtelproben verringerten Aluminatferrit-Intensitäten bei nahezu konstanten Ye'elimite-Intensitäten kam es bei den Kiesbetonproben der Probenklasse PZ2 zu einer Vergrößerung des mittleren Ye'elimite/Aluminatferrit-Intensitätsverhältnisses von 4,25 auf 5,25. Bei der Probenklasse KS1 erhöhte sich das Verhältnis sogar von 1,7 auf 9,0.

In allen Probenklassen wurde in allen bei 1100 °C getemperten Proben Melilith gefunden. Die größten Intensitäten wiesen dabei mit 78 Cps die HS4- und die PU3-Probe auf, die niedrigsten Intensitäten mit 19 bzw. 24 Cps die HS2- und PZ2-Proben. Im Vergleich zu den Normmörtel-Proben waren die Melilith-Intensitäten bei den Kiesbeton-Proben grundsätzlich höher. Zudem stellt das Vorhandensein von Melilith in den Proben aus kalkreichen Zementen gegenüber den Normmörteln auch eine qualitative Veränderung dar.



Ein ähnliches Bild zeigt sich bei den Merwinith-Intensitäten. Auch hier tritt, anders als bei den Normmörtel-Proben in den Probenklassen PZ2 und KS1 Merwinith auf. Die größten Intensitäten zeigte mit 32 Cps die HS4-Probe. Während dieser Wert nur geringfügig größer ist als der an den Normsand enthaltenden HS4-Proben gemessene, konnte bei den HS3-Proben ein deutlicher Rückgang der Merwinith-Intensität von etwa 23 Cps bei den Normmörtel-Proben auf 13 Cps bei den Kiesbeton-Proben beobachtet werden.

#### 8.4.2 Gesteinskörnungen aus Diabas

Diabase sind mittelkörnige Subvulkanite (Gangesteine) mit basaltischer Zusammensetzung [OKRU10a]. Tabelle 18 zeigt die von Nockolds [NOCK54] angegebenen Mittelwerte für die chemischen Bestandteile.

Tabelle 18: Mittlerer basaltische Zusammensetzung nach Nockolds [NOCK54]

Oxide	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	Summe
Anteil in Ma.-%	50,83	2,03	14,07	2,88	9,05	0,18	6,34	10,42	2,23	0,82	0,23	0,91	100,00

Verglichen mit Normsand und Kies ist der SiO<sub>2</sub>-Anteil des basischen Gesteins mit ca. 51 Ma.-% deutlich geringer. Neben SiO<sub>2</sub> enthält Diabas noch signifikante Mengen an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO, CaO und MgO, welche bei der Temperung als Reaktionspartner zur Verfügung stehen und deshalb die Phasenbildungsvorgänge beeinflussen können.

#### Anreicherung

Bei der Bestimmung der Zementsteingehalte kann der in Salzsäure lösliche Anteil der Diabas-Gesteinskörnungen ebenfalls *nicht* vernachlässigt werden. Er wurde an der zur Herstellung der Proben verwendeten Gesteinskörnung mit 4,23 Ma.-% bestimmt. Die durch die Anreicherung erhaltenen Zementsteingehalte der Betonproben mit Diabas-Gesteinskörnung waren mit Werten zwischen 58 und 64 Ma.-% noch geringer als die der Kiesbeton-Proben.

#### Portlanditgehalte

Die Portlanditgehalte der Betonproben mit Diabas-Gesteinskörnung lagen im Bereich zwischen 0,92 Ma.-% (C05) und 5,60 Ma.-% (B10). Insgesamt waren die Werte etwas größer als die der Kiesbeton-Proben, aber deutlich geringer als die der Normmörtel-Proben, was auch hier auf eine Carbonatisierung schließen lässt. Mit Ausnahme des Portlandkalksteinzementes B10 liegen alle Portlanditgehalte in einem engen Wertebereich, welcher eine Unterscheidung der Zementarten nicht zulässt.

#### Röntgen-Intensitäten

Die gemessenen Röntgen-Intensitäten der Diabasbeton-Proben lassen darauf schließen, dass die Gesteinskörnung während der Temperaturbehandlung noch stärker mit den Zementsteinphasen reagiert hat als bei den Kiesbeton-Proben. Ob dieses Ergebnis auf eine größere Reaktivität der Gesteinskörnung selbst oder lediglich auf deren größeren Anteil in den Proben zurückzuführen ist, konnte nicht ermittelt werden.

Die Calcit-Intensitäten waren höher als die der Normsand-Proben und geringer als die der Betonproben mit Kiesgesteinskörnungen, was mit den Portlanditgehalten korreliert.



Die gemessenen Belit-Intensitäten lagen mit Werten von 8 Cps bei der PU3-Probe bis 22 Cps bei den PZ-Proben deutlich unter denen der Kiesbeton-Proben. An der HS4-Probe, welche mit der Kies-Gesteinskörnung noch eine geringe Belit-Intensität gezeigt hatte, konnte mit Diabas-Gesteinskörnung kein Belit nachgewiesen werden.

Die Ye'elimit-Intensitäten der kalkreichen Zemente PZ2 und KS1 sowie der Probe HS2 lagen in etwa auf dem Niveau der Kiesbetonproben. Dagegen wies die PU2(P)-Probe eine größere, die HS3-Probe eine geringere Ye'elimit-Intensität auf, als die entsprechende Kiesbeton-Probe. In den Proben PU3 und HS4 wurde auch hier kein Ye'elimit nachgewiesen.

Bis auf eine der PZ2-Proben konnte, auch nach der Extraktion der Calciumsilicate mit Salicylsäure, in keiner anderen Probe  $C_4AF$  identifiziert werden. Dies lässt darauf schließen, dass bei diesen Proben die Reaktionsbeteiligung der Gesteinskörnung so groß war, dass der nur bei Berücksichtigung der reaktiven Phasen berechnete effektive CaO-Typ mit 6 oder kleiner angegeben werden muss.

Dementsprechend waren auch die Melilithgehalte der Proben deutlich größer als die der Kiesbeton-Proben. Melilith wurde in allen Proben nachgewiesen. Entsprechend Tabelle 15 müssen deshalb die effektiven CaO-Typen bei 7 oder darunter liegen, was mit dem Fehlen der Aluminatferritphase korreliert.

Merwinith konnte, mit Ausnahme der beiden Puzzolanzement-Proben PU2(P) und PU3 in allen Proben nachgewiesen werden. Zumeist waren auch beim Merwinith die Intensitäten größer als bei den Kiesbeton-Proben. Lediglich bei der HS4-Probe konnte eine deutliche Reduzierung der Merwinith-Intensität von 32 auf 18 Cps beobachtet werden, was auf einen Übergang von CaO-Typ 5 nach CaO-Typ 4 schließen lässt.

### 8.4.3 Gesteinskörnungen aus Kalkstein

Kalksteine bestehen vorwiegend aus den Calciumcarbonatphasen Calcit, Aragonit und Vaterit [BENE08]. Sie enthalten oft tonige oder quarzitisches Verunreinigungen, welche zur Vereinfachung bei den folgenden Betrachtungen vernachlässigt werden sollen. Als Begleitmineral tritt Dolomit auf. Entsprechend der Klassifizierung nach dem Dolomitgehalt [OKRU10b], werden nur Gesteine mit Dolomitanteilen < 10 Ma.-% als (reine) Kalksteine bezeichnet. Gesteine mit höheren Dolomitgehalten nennt man dolomitische Kalksteine, calcitische Dolomite bzw. Dolomite. Für (reine) Kalksteine können die in Tabelle 19 angegebenen Bereiche für die chemische Zusammensetzung berechnet werden.

Tabelle 19: Bereiche der chemischen Zusammensetzung von Kalksteinen

Oxide	von 0 Ma.-% Dolomit	bis 10 Ma.-% Dolomit	Mittelwert 5 Ma.-% Dolomit
CaO	56	53	55
MgO	0	2	1
CO <sub>2</sub>	44	44	44

Es zeigt sich, dass eine Kalkstein-Gesteinskörnung bei einer Temperatur bei 1100 °C in erster Linie als CaO-Quelle angesehen werden muss, welche eine Erhöhung des CaO-Typs bewirkt, bzw. – wenn der CaO-Typ der Probe bereits 8 ist – zu einer Erhöhung des Freikalkgehaltes führt. Damit unterscheiden sich Kalkstein-Gesteinskörnungen signifikant von allen anderen hier betrachteten Gesteinskörnungen, welche grundsätzlich zu einer Verringerung des CaO-Typs führen. Der nach der Temperaturbehandlung der Kalksteinbeton-Probe zu erwartende Phasenbestand sollte also

kalkreichere Phasen aufweisen als der zugehörige Zementstein oder zumindest einen größeren Anteil an kalkreicheren Phasen.

### Anreicherung

Bei Kalkstein-Gesteinskörnungen tritt das Problem auf, dass auf Grund der nahezu vollständigen Löslichkeit des Kalksteins in Salzsäure, keine ausreichende Differenzierung zu den Zementsteinen, welche ebenfalls fast vollständig in Salzsäure löslich sind, gegeben ist und deshalb eine Bestimmung des Zementstein- bzw. Gesteinskörnungsgehaltes der Probe anhand einer selektiven Lösung in verdünnter Salzsäure nicht möglich ist. Unter der Voraussetzung, dass der Zement keinen Kalkstein als Zuschlagstoff enthält, könnte der Zementsteingehalt näherungsweise mittels selektiver Lösung in Essigsäure nach Dorner [DORN97] oder durch ein selektives Lösungsverfahren mittels Natriumgluconat nach Kasai et al. [KASA90], bestimmt werden. Alternativ ist eine Abschätzung der Zementsteingehalte anhand der Glühverluste möglich, wenn die Glühverluste des reinen Zementsteins und der Gesteinskörnung bekannt sind. Die Umrechnung der gemessenen Werte kann dann nach Gleichung (69) durchgeführt werden.

$$X' = X \cdot \frac{GV_{GK} - GV_{ZS}}{GV_{GK} - GV} \quad (69)$$

mit:

$X'$	auf den Zementsteingehalt bezogener Wert für Portlandit-, bzw. Freikalkgehalt in Ma.-% oder XRD-Intensität in Cps
$X$	gemessener Wert für Portlandit-, bzw. Freikalkgehalt in Ma.-% oder XRD-Intensität in Cps
$GV$	Glühverluste der Probe in Ma.-%
$GV_{ZS}$	Glühverlust des Zementsteins in Ma.-%
$GV_{GK}$	Glühverlust der Gesteinskörnung in Ma.-%

Der Glühverlust der Kalkstein-Gesteinskörnung wurde mit 42 Ma.-% bestimmt. Für die Glühverluste der Zementsteine wurden die an den reinen Zementsteinproben (Abschnitt 6.4.1) ermittelten Werte eingesetzt. Die sich daraus ergebenden Zementsteingehalte der Kalksteinbeton-Proben betrugen zwischen 37 und 49 Ma.-%. Dieser, verglichen mit den anderen Betonproben, geringe Anreicherungs-erfolg kann mit dem nur kleinen Festigkeitsunterschied zwischen Zementstein und Kalkstein begründet werden, welcher das Ergebnis der selektiven Zerkleinerung in erster Linie bestimmt.

### Portlanditgehalte

Die auf den Zementsteingehalt bezogenen Portlanditgehalte der Betonproben mit Kalkstein-Gesteinskörnungen lagen im Bereich der reinen Zementsteine. Dabei wurde der mit 7,4 Ma.-% der größte Wert an einer PZ2-Probe, der mit 0,6 Ma.-% kleinste Wert an einer HS4-Probe gemessen. Die Portlanditgehalte der meisten Proben lag aber zwischen 1 und 2 Ma.-%, weshalb Portlandit zur Identifizierung der Zementart nur sehr bedingt geeignet ist.

### Röntgen-Intensitäten

Wie zu erwarten war, konnten in allen Proben *nur* kalkreiche Phasen wie CaO, Aluminatferrit, Belit und Ye'elimit und Periklas nachgewiesen werden.

Die gemessenen CaO-Intensitäten lagen im Bereich zwischen 23 und 261 Cps. Eine Zuordnung zu einer Probenklasse war anhand der CaO-Intensitäten jedoch nicht möglich, da die Schwankungen innerhalb aller Klassen sehr groß waren.

Belit konnte an allen Proben nachgewiesen werden. Die Werte lagen in einem sehr engen Bereich zwischen 24 und 40 Cps. Im Vergleich zu Proben mit anderen Gesteinskörnungen ist beim Beton mit Kalkstein-Gesteinskörnungen die Belitbildung durch den  $\text{SiO}_2$ -Gehalt limitiert. Da die Portlandzementklinker sich nur wenig in ihren  $\text{SiO}_2$ -Gehalten unterscheiden, wird die Belitbildung in erster Linie durch den im Zementstoff enthaltenen  $\text{SiO}_2$ -Anteil bestimmt. Da dieser bei Kalksteinmehl nahe Null ist, kann bei diesen Proben weniger Belit gebildet werden, als bei Portlandzementen mit einem mittlerem  $\text{SiO}_2$ -Anteil von 22 Ma.-%. Hüttensand, Flugasche, Trass und Mikrosilica weisen in der genannten Reihenfolge steigende, insgesamt höhere  $\text{SiO}_2$ -Gehalte auf, so dass bei diesen, jeweils bei gleichem Zementstoffgehalt, höhere Belit-Intensitäten zu erwarten sind. Diese Erwartung konnte an den untersuchten Proben bestätigt werden. Die niedrigsten Intensitäten zeigten die beiden KS1-Proben, die höchsten die HS3- und HS4-Proben sowie die PZ-Probe A06. Dazwischen lagen die übrigen PZ- sowie die HS1-Proben.

Die Ye'elimitgehalte der Proben werden durch ihre  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalte bestimmt. Die sind für die untersuchten Proben ebenfalls bei den KS1-Zementen am geringsten, so dass in diesen Ye'elimit erst nach einer Extraktion des CaO und der Calciumsilicate mit Salicylsäure nachgewiesen werden konnte. Das gilt auch für die PZ1-Probe A04, deren Klinker wenig  $\text{Al}_2\text{O}_3$  enthält. Die größten Ye'elimit-Intensitäten zeigten mit 11 bzw. 13 Cps die beiden HS3-Proben.

Abbildung 51 zeigt die an den extrahierten Betonproben mit Kalkstein-Gesteinskörnungen ermittelten Ye'elimit/Aluminatferrit-Intensitätsverhältnisse im Vergleich zu denen der Zementsteinproben.

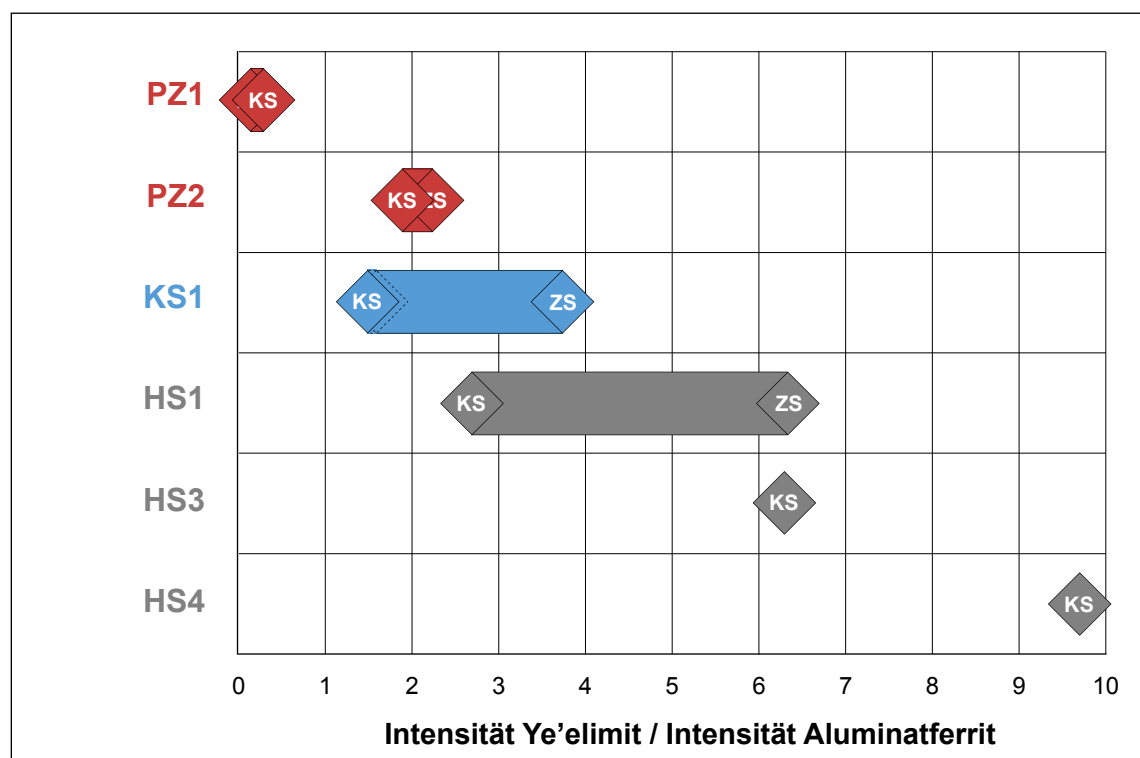


Abbildung 51: Vergleich der Ye'elimit/Aluminatferrit-Intensitätsverhältnisse der bei 1100 °C getemperten Zementstein- und der Betonproben mit Kalkstein-Gesteinskörnungen (extrahierte Proben)

Bei den PZ-Proben sind nur geringe Veränderungen in Vergleich zur Zementsteinprobe erkennbar. Die Änderung bei den KS1-Proben ergibt sich aus den Schwankungen innerhalb der Probenklasse und der damit verbundenen Abhängigkeit des Mittelwertes von der Probenanzahl. Bei gleichen Proben (gestrichelt dargestellt) ist ebenfalls keine Veränderung des Ye'elimit/Aluminatferrit-Intensitätsverhältnisses im Vergleich zum Zementstein erkennbar. Dagegen bewirkte die Gesteinskörnung aus Kalkstein bei den HS1-Proben eine starke Verringerung des Verhältnisses, welches mit 2,7 jedoch immer noch größer als das der Probenklassen PZ und KS ist. Dieses Verhalten lässt sich damit erklären, dass es bei kalkärmeren Zementen durch das aus der Gesteinskörnung frei werdende CaO insbesondere zur Bildung von  $C_4AF$  kommt, während Ye'elimit meist bereits vorhanden ist.

Erst bei CaO-Typen des Zementsteins kleiner als 6 kann beim Hinzukommen von CaO aus dem Kalkstein auch Ye'elimit neu gebildet werden, wenn das dafür notwendige  $Al_2O_3$  nicht bei der Aluminatferritbildung verbraucht wurde. Deutlich höhere Ye'elimit/Aluminatferrit-Verhältnisse weisen deshalb mit 6,3 die HS3-Proben und mit 9,7 die HS4-Proben auf, da bei diesen der im Vergleich zum  $Fe_2O_3$ -Gehalt sehr hohe  $Al_2O_3$ -Anteil des Zumahlstoffes zu einer verstärkten Ye'elimitbildung führt. Bei den Zementsteinen konnte bei diesen Probenklassen das Ye'elimit/Aluminatferrit-Verhältnis nicht berechnet werden, da  $C_4AF$  nicht nachweisbar war.

Insgesamt bietet auch bei den Betonproben mit Kalkstein-Gesteinskörnungen das Ye'elimit/Aluminatferrit-Intensitätsverhältnis die Möglichkeit, sowohl zwischen normalen und sulfatresistenten Portlandzementen als auch zwischen Zementen mit verschiedenen Hüttensandgehalten zu differenzieren. Im speziellen Fall der Kalkstein-Gesteinskörnung besteht ein Vorteil darin, das CaO im extremen Überschuss vorliegt, und deshalb die Bildung von Aluminatferritphase und Ye'elimit nur von den  $Fe_2O_3$ - und  $Al_2O_3$ -Gehalten sowie ggf. vom  $SO_3$ -Gehalt des Zementes abhängig sind. Somit sind anreicherungsbedingte unterschiedliche Gesteinskörnungsgelhalte der zu untersuchenden Probe durch den Bezug auf den Zementsteingehalt für dieses Identifizierungskriterium bedeutungslos.

#### **8.4.4 Zusammenfassung der Anwendbarkeit der Identifizierungskriterien auf Mörtel und Betone mit verschiedenen Gesteinskörnungen**

Bei den Untersuchungen an einer sehr begrenzten Auswahl von Laborbeton-Proben mit verschiedenen Gesteinskörnungen wurde nachgewiesen, dass die Identifizierungskriterien, welche an den Zementsteinproben ermittelt wurden und die sich prinzipiell auch als auf Normmörtel übertragbar erwiesen haben, für andere Gesteinskörnungen nur noch sehr begrenzt gültig sind. Der an der Reaktion beteiligte Anteil war bei den Kies- und Diabas-Restgesteinskörnungen deutlich größer als beim Normsand. Das führt in nahezu allen Proben zu einer Verschiebung der effektiven chemischen Zusammensetzung zu niedrigeren CaO-Typen und daraus resultierend zu einer veränderten Phasenzusammensetzung nach der Temperaturbehandlung mit einem deutlich größeren Anteil an kalkarmen Phasen.

Daraus ergibt sich, dass eine Identifizierung der Zementart anhand nach der Temperaturbehandlung vorliegenden der Phasenmengen nur möglich ist, wenn der Phasenbestand durch eine „Gesteinskörnungskorrektur“ auf den Phasenbestand des Zementsteins zurückgeführt werden kann. Dazu müssen sowohl der Gesteinskörnungsanteil in der Probe als auch die chemische Zusammensetzung der Gesteinskörnung bestimmt werden.

Bei dem nahe liegenden Ansatz, auch die Gesteinskörnung anhand ihrer chemischen Zusammensetzung einem CaO-Typ zuzuordnen, muss berücksichtigt werden, dass die Phasen  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$  und  $MgO$  einen sehr unterschiedlichen Einfluss auf den CaO-Typ der Probe haben und dass dieser Einfluss zudem auch noch von der chemischen Zusammensetzung des Zementsteins abhängig ist.

Der geringste CaO-Typ, welcher entsprechend den Grenzwerten für die chemische Zusammensetzung nach Tabelle 25 bei reinen Zementsteinen auftreten kann ist CaO-Typ 3. Bei diesem Typ ist nach der Temperaturbehandlung bei 1100 °C sämtliches  $\text{SO}_3$  in Anhydrit, sowie sämtliches  $\text{MgO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in Melilith gebunden. Aus dem verbleibenden CaO und  $\text{SiO}_2$  wird Belit gebildet. Die obere Grenze bildet dabei der Spezialfall, dass CaO und  $\text{SiO}_2$ , welches nicht in den o. g. Phasen gebunden ist, im stöchiometrischen Molverhältnis des Belit von 2:1 vorliegt und somit vollständig zu Belit umgesetzt wird. In allen anderen Fällen ist das Molverhältnis kleiner als 2:1. Das überschüssige  $\text{SiO}_2$  liegt dann nach der Reaktion in Form von Quarz oder Cristobalit vor. Zusätzliches  $\text{SiO}_2$ , z. B. aus den Gesteinskörnungen, führt dann bei der Temperung lediglich zu einer Erhöhung der Quarz- oder Cristobalitmenge, nicht aber zu einer qualitativen Veränderung des Phasenbestandes. Daraus folgt, dass durch  $\text{SiO}_2$ -Gesteinskörnungen, wie z. B. Quarzsand und Quarzkies, der CaO-Typ der Probe *nicht* unter 3 gesenkt werden kann.

CaO-Typen von 2 oder 1 sind nur durch Gesteinskörnungen mit  $\text{MgO}$ -,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - oder  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Anteilen erreichbar und bei diesen auch nur dann, wenn der CaO-Typ der Gesteinskörnung selbst geringer als 3 ist. Bei den untersuchten Proben trifft diese Bedingung auf die Diabas-Gesteinskörnung zu, für die Annahme, dass deren Zusammensetzung der mittleren basaltischen Zusammensetzung in Tabelle 18 entspricht, welche den CaO-Typ 2 repräsentiert. Ein Probe mit dem CaO-Typ 2 dürfte nach der Temperaturbehandlung dann lediglich Anhydrit, Melilith und  $\text{SiO}_2$  enthalten. Einige Unterschiede in der effektiven chemischen Zusammensetzung, welche bei kalkreichen Proben (Zementsteine, Normmörtel) noch vorwiegend an den Phasen Freikalk, Aluminatferrit, Ye'elimit und Merwinith identifizierbar waren, können dann nur noch anhand der Zusammensetzung des Melilith-Mischkristalls nachgewiesen werden. Hierfür müssten dann für den CaO-Typ 2 entsprechend einer ebenfalls noch zu ermittelnden Reaktionsreihenfolge weitere Untertypen definiert werden, welche die Änderung der Zusammensetzung des Meliliths repräsentieren. Der Nachweis von Unterschieden in der Melilithzusammensetzung ist mit einer halbquantitativen röntgendiffraktometrischen Analyse nicht möglich, sondern erfordert eine Strukturanalyse, welche z. B. mittels Rietveld-Verfeinerung realisiert werden kann.

Bei Kalkstein als Gesteinskörnung muss davon ausgegangen werden, dass bei der Temperaturbehandlung die gesamte Restgesteinskörnung als Reaktionspartner zur Verfügung steht. Die Proben entsprechen grundsätzlich dem CaO-Typ 8. Es entstehen also die kalkreichsten Phasen sowie eine große Menge an freiem CaO. Unterschiede zwischen den Zementarten müssen dann anhand von Kriterien ermittelt werden, welche unabhängig vom CaO-Gehalt sind. Als solche Kriterien kommen die gebildeten Phasenmengen an Aluminatferrit, Ye'elimit, Periklas, Anhydrit sowie Belit in Frage, welche bei Kalküberschuss nur von den Anteilen an  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  und  $\text{SO}_3$  in der Probe bestimmt werden. Dabei entspricht die chemische Zusammensetzung der Probe der effektiven chemischen Zusammensetzung, d. h. alle Probenbestandteile sind an der Reaktion beteiligt. Da die Phasenbildung somit nur noch von der chemischen Zusammensetzung der Probe abhängig ist, kann alternativ zur röntgenografischen Phasenanalyse auch die chemische Zusammensetzung direkt als Identifizierungskriterium eingesetzt werden.

### 8.4.5 Weiterführende Untersuchungen

Um Zemente in Mörteln und Betonen auch mit teilweise reaktiven Gesteinskörnungen zuverlässig identifizieren zu können, besteht die Aufgabenstellung für weiterführenden Arbeiten darin, den Einfluss der Restgesteinskörnung weiter zu reduzieren und ihn zu quantifizieren. Dazu gibt es folgende Ansätze:

- (1) Es müssen sowohl der Anteil der Restgesteinskörnung in der Probe als auch deren Zusammensetzung bestimmt werden. Dazu sollte zunächst an groben Körnern, welche mechanisch extrahiert werden können, der Gesteinskörnungstyp (Kies, magmatisches Gestein, Kalkstein, Dolomit, ...) und die chemische Zusammensetzung ermittelt werden. Auf dieser Basis kann dann das selektive Löseverfahren, welches zur Bestimmung des Gesteinskörnungsanteils eingesetzt wird, optimiert werden. Alternativ bietet die Kenntnis der chemischen und ggf. auch der mineralogischen Zusammensetzung auch die Möglichkeit, den Gesteinskörnungsanteil anhand von Phasen, deren Vorliegen im Zementstein ausgeschlossen werden kann, zu bestimmen.
- (2) Es können Identifizierungskriterien ausgewählt werden, welche durch die Gesteinskörnung *nicht* beeinflusst werden. Bei den Betonen mit Kieszuschlägen trifft diese Anforderung z. B. auf das Aluminatferrit/Ye'elimit-Intensitätsverhältnis zu, welches an den angereicherten Proben nach einer Extraktion von überlagernden Silicatphasen mit ausreichender Genauigkeit bestimmt werden kann.
- (3) In den letzten Jahren wurde die Schallimpulszerkleinerung [MÜLL10] als eine spezielle Methode der selektiven Zerkleinerung bis zur Marktreife weiterentwickelt [AMMA06, MENA11]. Sie wird dadurch charakterisiert, dass der durch das „Durchschlagen“ einer hohen elektrischen Spannung in einem Wasserbad erzeugte Schallimpuls bei Betonen und Mörteln vorwiegend zu einer Beanspruchung entlang der Korngrenzen der Gesteinskörnungen führt, wodurch eine selektiven Zerkleinerung begünstigt wird. Auch wenn es mit dieser Methode möglicherweise nicht gelingen wird, die Restgesteinskörnung in der Probe auf einen so geringen Anteil zu reduzieren, dass ihr Einfluss auf die Phasenbildung bei der anschließenden Temperung vernachlässigt werden kann, so besteht zumindest die Möglichkeit, Teile der Gesteinskörnung für eine Analyse zu gewinnen, mit dem Ziel, anhand der Ergebnisse auf die Zusammensetzung des Zementsteins zu schließen.
- (4) Es sollte überprüft werden, ob eine Senkung der Behandlungstemperatur auf einen Wert zwischen 1000 °C und 1100 °C zu einer signifikanten Verringerung der Reaktionsbeteiligung bei bestimmten Gesteinskörnungen führt. Dabei muss beachtet werden, dass keine grundsätzlichen Veränderungen der Reaktionsmechanismen auftreten, da sonst die bestimmten Identifizierungskriterien keine Glütigkeit mehr besitzen. Beispielsweise ist bekannt, dass oberhalb einer Behandlungstemperatur von 1000 °C Mayenit und Anhydrit in Ye'elimit umgewandelt werden. Bei der angepassten Behandlungstemperatur sollte also in kalkreichen Proben kein Mayenit auftreten.

## 9 SCHLUSSFOLGERUNGEN FÜR EINE IDENTIFIZIERUNGSMETHODE

---

### 9.1 Ausgangssituation - Möglichkeiten und Grenzen der Methode

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen haben bestätigt, dass durch eine Temperaturbehandlung und eine anschließende Phasenanalyse eine Differenzierung zwischen verschiedenen Zementarten möglich ist. Voraussetzung für eine Identifizierung mit dieser Methode ist, dass sich die Zementarten in ihrer chemischen Zusammensetzung unterscheiden.

Die Unterschiede zwischen den Zementarten ergeben sich dabei in erster Linie aus den unterschiedlichen Verhältnissen zwischen CaO und der Summe der anderen Hauptbestandteile SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SO<sub>3</sub> und MgO. Dieses Verhältnis wurde in Abschnitt 7 als CaO-Typ definiert. In Abhängigkeit vom jeweiligen CaO-Typ werden während der Temperaturbehandlung verschiedene Phasen gebildet, welche als Identifizierungskriterium dienen können. Anhand der für den CaO-Typ charakteristischen Phasenzusammensetzung konnten die folgenden Zementmerkmale identifiziert werden:

- Zumahlstoffart
- Zumahlstoffgehalt
- Sulfatresistenz bei Portlandzementen.

Nicht identifizierbar sind mit der entwickelten Methode Eigenschaften von Zementen, welche nicht oder nicht ausschließlich durch die chemische Zusammensetzung bestimmt werden. Das betrifft in erster Linie die 28-Tage-Festigkeit sowie einige Aspekte der Dauerhaftigkeit, welche maßgeblich durch granulometrische Eigenschaften wie Mahlfineinheit und Kornzusammensetzung bestimmt werden. Ebenfalls nicht möglich ist mit der Methode die eindeutige Zuordnung eines Zementes zu einem Zementart, wenn die chemische Zusammensetzung sowohl durch die Zusammensetzung des Portlandzementklinkers als auch durch eine Kombination von Portlandzementklinker und Zumahlstoff zustande kommen kann. Beispielsweise wird es praktisch nicht zu unterscheiden sein, ob es sich bei einem Zement um eine Belitzement handelt, welcher aus einem kalkarmen und SiO<sub>2</sub>-reichen Portlandzementklinker besteht oder um einen CEM II/A-D, bestehend aus einem kalkreichen Portlandzementklinker und einer geringen Menge (z. B. 6 Ma.-%) Mikrosilica. Beide Zementsteine könnten eine identische chemische Zusammensetzung aufweisen und würden dann nach einer Temperaturbehandlung einen gleichen Phasenbestand zeigen.

Bei den Untersuchungen wurde herausgefunden, dass eine Beurteilung der Phasenzusammensetzung mittels einer halbquantitativen Auswertung einer röntgenografischen Analyse fehlerbehaftet ist. Zwar geben die Mittelwerte einer größeren Anzahl von gleichen Proben die Phasenzusammensetzung recht gut wieder, jedoch sind die Schwankungen der Einzelwerte um den Mittelwert sehr groß. Dies führt dazu, dass mit der Methode lediglich eine Wahrscheinlichkeit dafür angegeben werden kann dass der in der Probe enthaltene Zement einer bestimmten Zementart zugehörig ist. Diese Wahrscheinlichkeit steigt natürlich mit der Zahl der möglichen Identifikationskriterien. Beispielsweise deuten mehrere Kriterien, wie z. B. die hohe Melilith- und Merwinith-Intensität, die geringe Ye'elimith-Intensität und die Abwesenheit von Aluminatferritphase und freiem CaO, darauf hin, dass es sich bei dem betreffenden Zement um einen Hochofenzement mit einem großen Hüttensandanteil handelt. Die Unterscheidung zwischen einem normalen und einem sulfatresistenten Portlandzement ist demgegenüber nur anhand des Aluminatferrit/Ye'elimith-Intensitätsverhältnisses möglich.

In Betonen und Mörteln können zu große Gehalte an Restgesteinskörnungen diese Differenzen so überlagern, dass sie nicht mehr in gleicher Weise identifizierbar sind. Deshalb ist eine signi-



fikante Reduzierung der Gesteinskörnungsanteile in der Probe die primäre Voraussetzung für eine erfolgreiche Identifizierung. Der Einfluss auf die Identifizierungsmöglichkeiten ist für die Gesteinskörnungstypen verschieden. Aus diesem Grund ist auch eine Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der Gesteinskörnung notwendig.

Schwer zu identifizieren sind auch Zumahlstoffe, deren chemische Zusammensetzung identisch mit der der Gesteinskörnung ist. Als typisches Beispiel sei hier ein Portlandkalksteinzement in Gegenwart einer Kalkstein-Gesteinskörnung angeführt.

## 9.2 Arbeitsschritte zur Identifizierung und Ansatzpunkte für Optimierungen

Als Ergebnis der durchgeführten Untersuchungen wurde festgestellt, dass eine Identifizierung in den meisten Fällen nicht anhand nur eines Merkmals erfolgen kann, da es bei den meisten Kriterien zu einer Überschneidung der für bestimmte Zementart geltenden Wertebereiche kommt. Vielmehr ist es sinnvoll, nach dem Ausschlussverfahren zu arbeiten, da die meisten Identifizierungskriterien bestimmte Zementarten bzw. Zementeigenschaften ausschließen. Der Erfolg der Ausschlussmethode steigt mit der Anzahl der zu überprüfenden Kriterien. Deshalb sollte die Identifizierung als ein Sammeln von Informationen betrachtet werden, welche gemeinsam ein Bild ergeben, welches im Idealfall keine Zweifel zulässt.

Ein Verfahrensschema für die Identifizierungsmethode zeigt Anhang 14. Sie besteht für alle Mörtel- und Betonproben immer aus den folgenden Grundarbeitsschritten, welche anschließend im einzelnen beschrieben und erläutert werden:

- (1) Probennahme
- (2) Sammlung von Informationen über die Probe bzw. das Bauwerk und dessen Herstellung
- (3) Probenvorbereitung (Vorzerkleinerung und Trocknung)
- (4) Anreicherung der Zementsteinmatrix
- (5) Thermische Behandlung
- (6) Bestimmung von Identifizierungsmerkmalen
- (7) Auswertung und Zuordnung der Zementart

Für die Identifizierung von reinen Zementsteinen entfällt die Anreicherung der Zementsteinmatrix.

### 9.2.1 Probennahme

Es gelten die allgemeinen Grundsätze für Probennahmen. Die Probe muss für das zu untersuchende Bauwerk, das Bauteil oder die Exposition repräsentativ sein. Die Probenahme sollte deshalb so durchgeführt werden, dass sichergestellt werden kann, dass die zu analysierenden Proben *nicht* durch Einflüsse, welche nichts mit der Herstellung und Hydratation des Betons oder Mörtels zu tun haben, verändert wurden. Solche Einflüsse könnten z. B. Carbonatisierung, Verwitterung, chemische Angriffe und auch starke mechanische Beanspruchungen sein. Weiterhin muss darauf geachtet werden, dass die Probe durch die Probennahmemethode selbst nicht signifikant verändert wird.



### 9.2.2 Sammlung von Informationen über die Probe und deren Herstellung

Bei der Anamnese werden zwar keine Identifizierungskriterien bewertet, jedoch können, insbesondere in Zweifelsfällen, alle Details zur Lösung beitragen. Insbesondere Alter und Exposition der Probe können Einfluss auf die enthaltenen Phasen haben.

### 9.2.3 Probenvorbereitung

Die Probenvorbereitung umfasst folgende Arbeitsschritte:

- Vorzerkleinerung
- Trocknung bei 60 °C

Die Zerkleinerung in 2 Stufen erlaubt es, den zweiten Schritt besser den Erfordernissen einer selektiven Zerkleinerung anzupassen und so zu einem besseren Anreicherungs Ergebnis zu gelangen.

Ein Trocknung bei 60 °C erlaubt es, ggf. auch Zementsteinphasen wie z. B. Ettringit, dessen thermische Stabilität bei der üblichen Trocknungstemperatur von 105 °C nicht mehr gegeben ist, als Identifizierungskriterien zu verwenden.

### 9.2.4 Anreicherung der Zementsteinmatrix

Die Anreicherung der Zementsteinmatrix umfasst folgende Arbeitsschritte

- selektive Zerkleinerung
- Trennung

Vor der Durchführung des zweiten Zerkleinerungsschrittes empfiehlt es sich, einen Teil der vorzerkleinerten Probe zurückzustellen, um aus dieser bei Bedarf grobe Gesteinskörnungspartikel zu isolieren, an welchen die Art der Gesteinskörnung bestimmt werden kann.

Nach den bisherigen Erfahrungen müssen die Methode und die Intensität der selektiven Zerkleinerung angepasst werden. Deshalb können alternativ zu der in dieser Arbeit vorgestellten, für Normsande optimierten Anreicherungsverfahren auch andere Verfahren zum Einsatz kommen, wenn dadurch das Anreicherungs Ergebnis verbessert wird. Priorität hat dabei die Isolierung von möglichst reinem Zementstein. Der Anteil der Gesteinskörnung in der Ausgangsprobe sowie im angereicherten Zementstein kann mittels selektiven Löseverfahren bestimmt werden. Dabei muss beachtet werden, dass die für Quarz-Gesteinskörnungen sehr gut geeignete Methode mit verdünnter Salzsäure und Sodalösung bei anderen Gesteinskörnungsarten nicht oder nur eingeschränkt anwendbar ist. Bei ausreichend großen (> 10 Ma.-%) Unterschieden zwischen Zementstein und Gesteinskörnung kann die Bestimmung näherungsweise auch über die Glühverluste durchgeführt werden. Da hierbei aber für den Zementstein ein Wert angenommen werden muss, ist die Genauigkeit dieser Methode deutlich geringer.

### 9.2.5 Thermische Behandlung

Die Temperaturbehandlung wird in einem Muffelofen bei einer Temperatur von 1100 °C durchgeführt. Eine Senkung der Behandlungstemperatur mit dem Ziel, die Reaktionsbeteiligung der Restgesteinskörnung zu reduzieren, ist möglich, solange die Stabilitätsbereiche der in dieser Arbeit untersuchten Phasen nicht verlassen werden. Entsprechend Abbildung 15 sowie den durchgeführ-

ten Untersuchungen bei Behandlungstemperaturen von 900 °C und 1000 °C führt die Unterschreitung der Reaktionstemperatur von 1100 °C zu einer Verschiebung der Ye'elimitbildung in Richtung Mayenitbildung und kann aufgrund der bisher fehlenden Informationen über die Eignung des Mayenit als Identifizierungskriterium ohne weitere Untersuchungen nicht empfohlen werden. Die Behandlungsdauer von 30 Minuten kann, je nach Ziel der Behandlung, ebenfalls variiert werden. Nach der Temperaturbehandlung wird die Probe in einem Exsikkator abgekühlt. Der Glühverlust der Probe während der Temperung wird gravimetrisch bestimmt.

Sollte die Probe während der Temperaturbehandlung durch eine partielle Schmelzphasenbildung verkleben, muss sie nach der Temperaturbehandlung erneut aufgemahlen werden.

### 9.2.6 Bestimmung von Identifizierungsmerkmalen

An den unbehandelten sowie an den getemperten Proben wird der Mineralphasenbestand mittels Röntgendiffraktometrie zunächst qualitativ bestimmt. Im zweiten Schritt wird eine quantitative Phasenanalyse durchgeführt, deren Ergebnisse die primären Identifizierungsmerkmale bilden. Die semi-quantitative Bestimmung der Phasenzusammensetzung war geeignet, um die bei der Temperaturbehandlung ablaufenden Reaktionen zu bestimmen. Für eine zweifelsfreie Identifizierung der Zementart sollte geprüft werden, ob mittels Rietveld-Verfeinerung eine exaktere quantitative Phasenanalyse möglich ist. Als problematisch könnten sich dabei die Mischkristallreihen der  $C_4AF$ - und der Melilithreihe erweisen, deren genaue Zusammensetzung dann mittels Strukturanalyse bestimmt werden müsste.

Für die exakte quantitative Bestimmung von Phasen, deren Röntgenpeaks durch die oft dominierenden Peaks der Calciumsilicate verdeckt werden, bietet sich eine Extraktion letzterer mittels Salicylsäure an. Diese sollte unbedingt quantitativ durchgeführt werden.

Wenn die röntgenografische Phasenanalyse nicht quantitativ durchgeführt werden kann, sollten die Portlandit- bzw. Freikalkgehalte der Probe chemisch bestimmt werden.

Der Mineralphasenbestand der mittels selektivem Löseverfahren isolierten Gesteinskörnung sollte ebenfalls quantitativ bestimmt werden.

### 9.2.7 Auswertung der Identifizierungskriterien und Zuordnung der Zementart

Zur Auswertung werden die ermittelten Intensitäten und Intensitätsverhältnisse mit den in dieser Arbeit bestimmten Bereichen und Mittelwerten der einzelnen Zementarten verglichen. Dabei kann zunächst pauschal vorgegangen werden, indem einer Reihe von Identifizierungskriterien jeweils die gleiche Priorität eingeräumt wird. Die in Abschnitt 7.4.6 vorgestellte Softwarelösung arbeitet nach einem System, bei dem der gemessene Wert mit den entsprechenden Mittelwerten des Identifizierungskriteriums der bekannten Zementarten verglichen wird und dann ein sogenannter Abweichungsfaktor errechnet wird. Dieser ist für die größte Abweichung gleich 1 und für eine Übereinstimmung gleich 0. Danach werden die Abweichungsfaktoren der einzelnen Identifizierungskriterien für die jeweilige Zementart addiert. Durch eine abschließende Division durch die Anzahl der Kriterien wird für jede Zementart ein prozentuale Abweichung von der Probenzusammensetzung berechnet und die Zementart mit der geringsten Abweichung als identifizierte Zementart ausgegeben. Diese pauschale Vorgehensweise kann um beliebige Identifizierungs- und auch Ausschlusskriterien erweitert werden. Ggf. kann auch noch eine Wichtung der Kriterien vorgenommen werden.

Der Erfolg der Methode ist in erster Linie vom Datenbestand, mit dem die zu identifizierenden Probe verglichen werden soll, abhängig. Als Vergleichsdaten wurden in dieser Arbeit mittlere Phasenzusammensetzungen der Zementarten verwendet. Diese wurden nach den Gleichungen

in Anhang 10 aus der durchschnittlichen chemischen Zusammensetzung der Zemenbestandteile errechnet, welche der Fachliteratur entnommen wurde.

Alternativ ist auch eine Datenbank mit Messwerten bekannter Proben denkbar, ihr Anlegen wäre aber sehr aufwendig.

Wichtig für den erfolgreichen Einsatz der Identifizierungsmethode in der Praxis ist es jedoch, die durch mitreagierende Gesteinskönungen hervorgerufene Phasenverschiebung rechnerisch berücksichtigen zu können. Deshalb ist es notwendig, eine Gesteinskörnungskorrektur zu implementieren, welche eine Bestimmung der Art der Gesteinskörnung sowie des Gehaltes an Restgesteinskörnung in der Probe und dessen reaktiven Anteils voraussetzt. Dazu sind weitere Untersuchungen notwendig.

### *Problemstellung und Zielsetzung*

Der Einsatz ungeeigneter Materialien ist eine der häufigsten Ursachen von Bauwerksschäden. Da die Beseitigung von Bauwerksschäden häufig mit hohen Kosten verbunden ist, besteht in der Baupraxis der Bedarf an einer Identifizierungsmethode, mit der ein fachgerechter und zweckentsprechender Einsatz der Baustoffe verifiziert werden kann.

Insbesondere für den Zement als eine Hauptkomponente nahezu jedes Betons und Mörtels gilt die Identifizierung und damit auch der Nachweis des in einem Festbeton oder Festmörtel vorliegenden Typs auch gegenwärtig noch als schwierig oder sogar unmöglich. Diese Schwierigkeiten bei der Zementidentifizierung ergeben sich in erste Linie daraus, dass einerseits die Hydratationsprodukte verschiedener Zementarten oft nur geringe Unterschiede in der chemischen und mineralogischen Zusammensetzung aufweisen und andererseits die Hydratationsmechanismen, welche zur Zementsteinbildung führen, bei einigen Zementarten noch nicht vollständig erforscht sind.

In der vorliegenden Arbeit sollte untersucht werden, ob anhand des sich während einer thermischen Behandlung von Zementsteinen einstellenden Mineralphasenbestandes eine Identifizierung der vorliegenden Zementart möglich ist und inwieweit sich die Identifizierungskriterien auf reale Betone und Mörtel übertragen lassen.

### *Stand der Wissenschaft*

Die bekannten Methoden zur Festbetonanalyse dienen im Wesentlichen der Bestimmung der Betonzusammensetzung in Bezug auf Wasser-, Zement- und Gesteinskörnungsgehalt. Oft sind zuverlässige und reproduzierbare Ergebnisse dabei jedoch an Bedingungen geknüpft, die in der Praxis kaum eingehalten werden können. Darüber hinausgehende Merkmale des Ausgangszementes können bestenfalls mit einem sehr hohem analytischen Aufwand bestimmt werden. Die Aussagen sind oft nur qualitativ und deshalb für die praktische Anwendung nur begrenzt geeignet. Beispielsweise sagt ein qualitativer Nachweis von Hüttensand in einem Zement nur sehr wenig über dessen Gebrauchseigenschaften aus. Mit einem Gehalt von 6 Ma.-% Hüttensand verhält sich dieser Kompositzement praktisch wie ein Portlandzement, während z. B. 85 Ma.-% Hüttensand im Zement zu einem völlig anderen Eigenschaftsprofil führen. Eine umfassende Identifizierung der verwendeten Zementart ist mit keiner der beschriebenen Methoden möglich.

### *Eingesetzte Untersuchungsmethoden und Materialien*

Betone und Mörtel sind komplexe Materialien, welche aus Zementen, Gesteinskörnungen, Wasser sowie oft auch weiteren physikalisch und/oder chemisch wirkenden Zusätzen hergestellt werden und deren Komponenten sich nicht mehr vollständig voneinander trennen lassen. Um die für die Identifizierung notwendige Differenzierung der Reaktionsmechanismen und Phasenbestände der Zementsteine und der Gesteinskörnungen zu ermöglichen, wurden das Versuchsprogramm in 3 Abstraktionsebenen angelegt:

- Abstraktionsebene 1: Hydratationsprodukte von Klinkerphasen, Klinkerphasengemischen und Hüttensand
- Abstraktionsebene 2: Zementsteine
- Abstraktionsebene 3: Mörtel und Betone.

Ausgehend von Abstraktionsebene 1 nimmt dabei der Abstraktionsgrad ab und dementsprechend die Komplexität der betrachteten Stoffe und Stoffgemische zu.

Den Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit bilden die Untersuchungen auf den Abstraktionsebenen 1 und 2, in denen die Phasenbildungsmechanismen bei verschiedenen Behandlungstemperaturen im Bereich zwischen 600 °C und 1400 °C bestimmt wurden. Weiterhin wurde ermittelt, welche Identifizierungsmöglichkeiten der sich einstellende Phasenbestand bietet. Dazu wurde mittels Röntgendiffraktometrie der Mineralphasenbestand der Ausgangszemente, der Zementsteine sowie der getemperten Proben qualitativ und semi-quantitativ bestimmt. Daneben wurden an ausgewählten Proben die Glühverluste, der nicht gebundene Kalk sowie die chemische Zusammensetzung quantitativ ermittelt.

Die untersuchten Proben wurden in Anlehnung an die Festlegung der Zementarten nach der Norm EN 197 [EN197] entsprechend ihren Ausgangszementen zu Klassen und Unterklassen zusammengefasst. Diese repräsentieren jeweils die Art und den Anteil der enthaltenen Zementstoffe der Zemente. Bei den Portlandzementen wurden zusätzliche Unterklassen definiert, welche Unterschiede im  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Verhältnis und somit Zementeigenschaften wie die Sulfatbeständigkeit und die Farbe berücksichtigen. Für die Auswertung der Analysen wurden die klassenspezifischen Mittel- und Grenzwerte bestimmt.

Da reine Zementsteine in der Regel nicht als Baustoff eingesetzt werden, kann die Bestimmung der Zementart an gesteinskörnungsfreien Proben nur als ein Schritt zu einer Identifizierungsmethode angesehen werden. Diese auf den Abstraktionsebenen 1 und 2 gewonnenen Erkenntnisse müssen in der Folge auf Betone und Mörtel übertragen werden. Dazu wurden Untersuchungen an Normmörteln und Laborbetonen mit verschiedenen Gesteinskörnungen durchgeführt.

In Betonen und Mörteln nimmt der Zementstein einen Anteil von etwa 20 bis 35 Ma.-% ein. Dies führt dazu, dass der Phasenbestand der Gesteinskörnungen die Proben dominiert und der Phasenbestand des Zementsteins nur sehr ungenau bestimmt werden kann. Deshalb ist es notwendig, den Zementsteinanteil in den zu untersuchenden Proben durch eine Anreicherung deutlich zu erhöhen. Die sich dazu bietenden Möglichkeiten wurden vor den Temperungsversuchen in einem separaten Versuchsprogramm an Normmörteln sowie einem Altbeton mit bekannter Zusammensetzung untersucht. Alle Anreicherungsverfahren, die dabei zum Einsatz kamen, beinhalten einen Zerkleinerungs- sowie einen Trennschritt.

Bei der Zerkleinerung besteht das Ziel darin, den Verbund zwischen Zementstein und Gesteinskörnung aufzuschließen, sowie Merkmale für die anschließende Trennung zu schaffen. Diese selektive Zerkleinerung nutzt die Festigkeitsunterschiede zwischen den Komponenten des Verbundmaterials, welche sich dann im Grob- bzw. Feingut anreichern. Es wurden ausschließlich mechanische Zerkleinerungsverfahren gewählt, welche sich jedoch in ihrer Art der Beanspruchung unterscheiden. Während das Material in einem Laborbackenbrecher vorwiegend auf Druck beansprucht wird, dominiert bei der Zerkleinerung in einer Prallmühle die Schlagbeanspruchung. In einer Mörsermühle und bei der Autogenmahlung wirken auf das Mahlgut in erster Linie Scherkräfte.

Für die Trennung wurde neben der klassischen Siebklassierung bei verschiedenen Siebmaschenweiten auch eine Stromklassierung mit variierenden Parametern sowie eine Dichtentrennung eingesetzt.

Zur Beurteilung des Anreicherungs Erfolges wurde jeweils der in Salzsäure lösliche Anteil des Grob- und Feingutes bestimmt, welcher bei in Salzsäure unlöslichen Gesteinskörnungen annähernd den Zementsteinanteil repräsentiert.

**Wesentliche Ergebnisse**

Die besten Anreicherungsergebnisse wurden durch eine Zerkleinerung in einem Laborbackenbrecher mit einer Spaltweite von 0,5 bis 1 mm und eine anschließende Siebtrennung bei 63 µm erreicht.

Mit dieser Aufbereitungskombination konnten die Zementsteingehalte der verwendeten Normmörtel in der feinpartikulären Fraktion auf 70-80 Ma.-% erhöht werden. Die Methode wurde deshalb zur Anreicherung der Zementsteinmatrix für alle Proben auf Abstraktionsebene 3 eingesetzt.

Bei den Untersuchungen an den Laborbetonproben zeigten sich in Abhängigkeit vom Gesteinskörnungstyp große Unterschiede im Anreicherungsresultat. Bei den Laborbetonen mit Kalkstein-Gesteinskörnung wurde, bedingt durch die geringeren Festigkeitsunterschiede zwischen dem Zementstein und dem Kalkstein, mit der gleichen Methode lediglich eine Anreicherung auf etwa 50 Ma.-% Zementstein erreicht.

Die Phasenuntersuchungen an den getemperten Proben auf Abstraktionsebene 1 lieferten die Erkenntnis, dass der Hydratationsprozess der Klinkerphasen und Klinkerphasengemische sowie des Hüttensandes, auch in Gegenwart des Sulfatträgers, bei Behandlungstemperaturen im Temperaturbereich des Klinkerbrandes vollständig reversibel ist. Als problematisch für die weitere röntgenografische Analyse der Proben erwies sich die Bildung von Schmelzphasen, welche insbesondere bei Proben beobachtet wurde, die Hüttensand, Aluminat- und Aluminatferritphase enthielten.

Die Untersuchungen auf Abstraktionsebene 2 nahmen den größten Anteil im Versuchsprogramm ein. Es wurden die Zementsteine als Hydratationsprodukte von insgesamt 47 verschiedenen Zementen, welche näherungsweise das gesamte Zementsortiment abbilden, getempert und analysiert.

Die Behandlungstemperaturen von 600, 900 und 1000 °C erwiesen sich als für eine Identifizierung nur eingeschränkt anwendbar, da sie zu nahe an den Grenzen der thermischen Stabilitätsbereiche einiger Phasen liegen. Beispielsweise findet im Temperaturbereich zwischen 1000 und 1100 °C die Phasenumwandlung von Mayenit zu Ye'elimite statt, was dazu führte, dass in den 1000 °C-Proben oft beide Phasen identifiziert wurden. In den 1100 °C-Proben wurde dagegen grundsätzlich kein Mayenit gefunden.

Im Hinblick auf die Identifizierungsmöglichkeiten wurde 1100 °C als optimale Behandlungstemperatur ermittelt, da hier eine Schmelzphasenbildung ausgeschlossen werden kann. Abweichend zur Temperatur von 1400 °C werden bei 1100 °C kein Alit sowie keine Aluminatferritphase gebildet. Anstelle des Alit wurden Belit und freies CaO nachgewiesen. Statt dem Aluminatferrit entstand Ye'elimite. Mit Ausnahme des Periklas (MgO) enthielten alle gebildeten Phasen CaO.

Durch eine Gegenüberstellung der chemischen Zusammensetzung der Ausgangszemente und des Phasenbestandes nach der Temperung der Zementsteine konnte nachgewiesen werden, dass bei reinen Zementsteinen grundsätzlich alle Bestandteile an der Reaktion, die während der thermischen Behandlung bei 1100 °C stattfindet, beteiligt sind. Der sich einstellende Phasenbestand ist nur von der chemischen Zusammensetzung der Probe und dabei besonders von deren CaO-Gehalt abhängig.

Es wurde empirisch eine Prioritätenfolge für die Phasenbildung ermittelt. Daraus geht hervor, dass bevorzugt CaO-reiche Phasen, wie Aluminatferritphase, Ye'elimite und Belit entstehen und dass überschüssiger Kalk als freies CaO vorliegt. Nur wenn der CaO-Gehalt der Probe nicht für die vollständige Bildung der – in der Summe – kalkreichsten Phasen ausreicht, entstehen partiell oder vollständig kalkärmere Phasen, wie Merwinite und Melilith.

Basierend auf den Prioritäten zur Phasenbildung wurde ein Satz von Berechnungsgleichungen aufgestellt, mit denen der CaO-Typ aus der Phasenzusammensetzung der bei 1100 °C getemperten Probe bestimmt werden kann. CaO-Typen repräsentieren Bereiche für die chemische Zusammensetzung der Ausgangsprobe, welche bei der Temperaturbehandlung zu einer charakteristischen qualitativen Phasenzusammensetzung führen. Für die CaO-Typen 3 bis 8 wurden Gleichungssätze hergeleitet, mit denen die bei der Temperaturbehandlung entstehenden Phasenmengen in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung der Ausgangsprobe berechnen werden können. Die CaO-Typen 1 und 2 traten bei den untersuchten Proben nicht auf, und wurden deshalb in dieser Arbeit nicht weiter betrachtet.

Die CaO-Typen der marktüblichen Zementarten wurden anhand der in der Norm EN 197 [EN197] festgelegten Bereiche für die Zusammensetzung der Zemente aus ihren Hauptbestandteilen sowie der aus der Fachliteratur ermittelten Bereiche für die chemische Zusammensetzung dieser Hauptbestandteile ermittelt. Damit kann für die Zementarten der Phasenbestand vorhergesagt werden, welcher sich während der Temperaturbehandlung des entsprechenden Zementsteins einstellt. Ein Vergleich mit dem gemessenen Phasenbestand erlaubt so die Identifizierung der Zementart.

Die Übertragbarkeit der durch die Untersuchungen an den Zementsteinen gewonnenen Erkenntnisse und Identifizierungsmöglichkeiten auf Zementsteine, welche aus quarzsandhaltigen Normmörteln angereichert wurden, konnte nachgewiesen werden. Dabei wurde eine leichte Verschiebung des Phasenbestandes hin zu kalkärmeren Phasen beobachtet, welche auf die Reaktionsbeteiligung eines Teils der in den Proben enthaltenen Restgesteinskörnung zurückzuführen ist. Die Unterscheidungsmöglichkeiten zwischen den Zementarten blieben jedoch überwiegend erhalten.

Für die Abschätzung der Anwendbarkeit der Identifizierungskriterien auf beliebige Betone wurden Tastversuche an Laborbetonen mit Gesteinskörnungen aus Kies, Diabas und Kalkstein durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass bei diesen Proben der Einfluss der Gesteinskörnung auf den Phasenbestand deutlich größer ist und nicht mehr vernachlässigt werden kann.

Beim Diabas war der Einfluss der Gesteinskörnung besonders ausgeprägt und führte zu einer signifikanten Verschiebung des sich bei der Temperaturbehandlung einstellenden Phasenbestandes hin zu kalkärmern Reaktionsprodukten.

Im Gegensatz zu den kalkarmen Gesteinskörnungen, bei denen stets nur ein Teil an den während der Temperaturbehandlung ablaufenden Reaktionen beteiligt ist, steht das CaO aus Kalkstein-Gesteinskörnungen praktisch vollständig als Reaktionspartner zur Verfügung. Es bilden sich immer die kalkreichsten Phasen, da alle Proben dem CaO-Typ 8 entsprechen. Identifizierungspotential bieten auch hier aber die gebildeten Phasenmengen, welche dann aber nicht mehr durch den CaO-Gehalt sondern vorwiegend durch die Anteile der anderen Phasen in der Probe bestimmt werden.

Wie die Untersuchungen an den Laborbetonen zeigten, müssen für Proben mit reaktiven Gesteinskörnungen die Identifizierungsmöglichkeiten nach der chemischen Zusammensetzung und der Reaktivität der Gesteinskörnung differenziert ermittelt werden. Dazu sind weitere Untersuchungen notwendig.

Für Zementsteine, zementsteinreiche Systeme sowie Mörtel und Betone mit wenig reaktiven Gesteinskörnungen kann die Zementart bereits mit der in dieser Arbeit vorgestellten Methode identifiziert werden. In Fällen, für die sich die Bereiche der chemischen Zusammensetzung mehrerer Zementarten überschneiden, kann es dabei notwendig sein, zusätzliche chemische bzw. mineralogische Untersuchungen durchzuführen, z. B. am unbehandelten Zementstein.

Die für eine Identifizierung notwendigen Arbeitsschritte können wie folgt definiert werden:

- (1) Probennahme
- (2) Sammlung von Informationen über die Probe bzw. das Bauwerk und dessen Herstellung
- (3) Probenvorbereitung (Vorzerkleinerung und Trocknung)
- (4) Anreicherung der Zementsteinmatrix
- (5) Quantitative Bestimmung des Phasenbestandes vor der thermischen Behandlung (ggf. Extraktion der Calciumsilicate mittels Salicylsäure)
- (6) Thermische Behandlung (Glühverlust)
- (7) Quantitative Bestimmung des Phasenbestandes nach der thermischen Behandlung (ggf. Extraktion der Calciumsilicate mittels Salicylsäure)
- (8) Auswertung des Phasenbestandes und Zuordnung der Zementart

Bei Proben mit reaktiven Gesteinskörnungen kann es trotz angepasster Anreicherung notwendig sein, eine „Gesteinskörnungskorrektur“ anzuwenden. Dazu muss in zukünftigen Arbeiten ermittelt werden, inwieweit es möglich ist, die chemische Zusammensetzung der Gesteinskörnung und deren Anteil in der Probe zu bestimmen. Die chemische Zusammensetzung könnte beispielsweise an isolierten groben Gesteinskörnungspartikeln bestimmt werden. Für die Bestimmung des Anteils der Gesteinskörnung in der Probe kommen angepasste selektive Löseverfahren in Betracht.



## 11 LITERATUR

---

- [AMMA06] Ammann Group: *Selektive Fragmentierung eröffnet neue Möglichkeiten in der Materialaufbereitung*. Aktuell - Das Kundenmagazin der Ammann Gruppe. 1/2006, 8
- [ASTM1084] ASTM C 1084-97: *Standard Test Method for Portland-Cement Content of Hardened Hydraulic-Cement Concrete*. 1997
- [BENE08] Benedix, R.: *Bauchemie. Einführung in die Bauchemie für Bauingenieure und Architekten*. 2008 Vieweg + Teubner, 307
- [BENT02] Richardson, J. M.; Biernacki, J.; Stutzman, P. E.; Bentz, D. P.: *Stoichiometry of Slag Hydration with Calcium Hydroxide*. Journal of the American Ceramic Society, Vol. 85, No. 4 (2002), 947-953
- [BLAN92] Blanco, M. T.; Puertas, F.; Vazquez, T.; de la Fuente, A.: *The Most Suitable Techniques and Methods to Identify High Alumina Cement and Based Portland Cement in Concretes*. Materiales de Construcción 42 (1992), Madrid, 51-64
- [BOGU55] Bogue, R. H.: *The Chemistry of Portland Cement*. 1955. 2nd ed., Reinhold, NY
- [BRIT97] British Cement Association. *Development of an Holistic Approach to Ensure the Durability of New Concrete Construction*. Final Report to the Department of the Environment on Project 38/13/21 (cc 1031). BCA, Crowthorne. October 1997. P81
- [BS1881] British Standard 1881: *Testing Concrete. Methods for Analysis of Hardened Concrete*.
- [BUND11] Bundesverband der Deutschen Zementindustrie e.V.: *Zahlen und Daten*. (Internet, 2011) URL: <http://www.bdzement.de>
- [DIED98] Diedrich, R.: *Baustoffkreislauf im Massivbau. Teilprojekt C 05 – Einfluss der Brechwerkzeuge auf die Eigenschaften von Recycling-Granulaten im Hinblick auf eine Eignung als Zuschlag für Beton nach DIN 1045*. Abschlussbericht 1998
- [DIN52170] DIN 52170. *Bestimmung der Zusammensetzung von erhärtetem Beton*. Teil 2-4,
- [DORA01] Dora, B.: *Hydraulisch erhärtende Baustoffe aus Betonbrechsand – Phasenveränderungen durch Temperaturbehandlung und Einsatzmöglichkeit*. Braunschweig: Technische Universität, Diss., 2001
- [DORN97] Dorner, H. W.: *Quantitative Bestimmung der Zusammensetzung von erhärtetem Beton*. ConChem-Journal 5. Jahrgang 3/1997, 95-103
- [ELDI78] El-Didamony, H.: *Effect of SiO<sub>2</sub> on the formation of calcium sulphoaluminate (3CaO·3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·CaSO<sub>4</sub>)*. - Tonindustrie Zeitung, Fachberichte, 102 (1978), 583.
- [EN197] Europäische Norm EN 197 Zement
- [GHOR81] Ghorab, H. Y.; Heinz, D.; Ludwig, U.; Meskendahl, T.; Wolter, A.: *On the Stability of Calcium Sulphate Hydrates in Pure Systems and in Cements*. Proceedings of the 7th International Congress on the Chemistry of Cement, Paris, Frankreich IV (1981), 496-503
- [GHOS91] Ghosh, S. N.: *Cement And Concrete Technology Vol-1, Part-I*. ABI BOOKS PRIVATE LIMITID New Delhi 1991
- [GOGU93] Goguel, R. L.; St. John, D. A.: *Chemical Identification of Portland Cements in New Zealand Concretes No. 1&2*. Cem. Concr. Res. Vol. 23, 59-68 / 283-293
- [GRAH00] Graham, I. J.; Goguel, R. L.; St. John, D. A.: *Use of Strontium Isotopes to Determine the Origin of Cements in Concretes. Cas Examples from New Zealand*. Cem. Concr. Res. 30 (2000), 1105-1111

- [GRAN02] Grant, N.; Glasser, F. P.: *Recycling the Cement-Rich Fraction of Waste Concrete: A Status Report. Sustainable Concrete Construction*. Proceedings of the International Conference held at the University of Dundee, Scotland, UK on 9-11 September 2002, 797-804
- [GUMZ58] Gumz, W.; Kirsch, H.; Mackowsky, M.-T.: *Schlackenkunde. Untersuchungen über die Minerale im Brennstoff und ihre Auswirkungen im Kesselbetrieb*. Springer-Verlag, Berlin / Göttingen / Heidelberg, 1958, 169-170
- [HENN84] Henning, O.; Oelschläger, A.: *Bindebaustoff-Taschenbuch Band 1 – Eigenschaften, Prüfverfahren, Untersuchungsmethoden*. VEB Verlag für Bauwesen, Berlin 1984, 159
- [HEWL98] Hewlett, P. C.: *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*. Fourth Edition, 1998, Butterworth|Heinemann.
- [IKEN94] Iken, H. W.: *Handbuch der Betonprüfung*. Düsseldorf: Beton-Verlag 1994, 276-277
- [JCPD88] JCPDS-ICDD Copyright © 1988
- [KASA90] Kasai, Y.; Matsui, I.; Nakata, Y.; Kasai, J.: *A Proposal of the Test Method for Cement Content in Hardened Concrete by Sodium Gluconate*. Cement Association of Japan, Proceedings of Cement and Concrete 44 (1990), 264-269 (In Japanese)
- [KNOB95] Knoblauch, H.; Schneider, U.: *Bauchemie*. Werner-Verlag Düsseldorf 1995, 148-149
- [KOHL98] Kohl, S.: *Schwimm-Sink-Analyse zur Dichtebestimmung von Bauschuttbestandteilen*. Studienarbeit, Bauhaus-Universität Weimar, Fakultät Bauingenieurwesen, Professur Aufbereitung von Baustoffen und Wiederverwertung, 1998
- [LIEB63] Lieber, W.: *Ettringit-Bildung bei höheren Temperaturen*. Zement-Kalk-Gips (1963) 9, 364-365
- [LOCH00] Locher, F. W.: *Zement. Grundlagen der Herstellung und Verwendung*. Verlag Bau + Technik, 2000
- [LÖHR95] Löhr, K.; Melchiorre, M.; Kettemann, B.-U.: *Aufbereitungstechnik. Recycling von Produktionsabfällen und Altprodukten*. 1995 Carl Hanser Verlag München/Wien, 7 ff.
- [MEHT72] Mehta, P. K.: *Stability of Ettringite on Heating*. Journal of the American Ceramic Society 55 (1972) 1, 55-56
- [MEHT74] Mehta, K.; Polivka, M.: *Expansive cements*. VI. Intern. Congress in the Chemistry of Cement, Moskau, 1974
- [MEHT76] Mehta, P. K.: *Scanning electron Micrographic Studies of Ettringite Formation*. Cement and Concrete Research 6 (1976) 2, 169-182
- [MELO84] Meloy, T.P.: *Liberation Theory – Eight, Modern, Usable Theorems*. Int. J. Miner. Process. 13 (1984), 313-324
- [Mena11] Menard, Y.; Bru, K.; Touze, S.; Lemoign, A.; Poirier, J. E.; Ruffie, G.; Bonnaudin, F.; von der Weid, F.: *Innovative Process Routes for a High-quality Concrete Recycling in the Aggregates and Cement Industries*. Proceedings Sardinia 2011, Thirteenth International Waste Management and Landfill Symposium S. Margherita di Pula, Cagliari, Italy; 3 - 7 October 2011
- [MÜLL10] Müller, A.; Rübener, K.; Schnell, A.: *Das Rohstoffpotenzial von Bauabfällen*. Chemie Ingenieur Technik 2010, 82, No. 11, 1865
- [MÜLL64] Müller, G.: *Methoden der Sedimentuntersuchung*. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart 1964
- [NEY86] Ney, P.: *Gesteinsaufbereitung im Labor*. Enke-Verlag, Stuttgart, 1986

- [NOCK54] Nockolds, S. R.: *Average Chemical Composition of Some Igneous Rocks*. Bull Geol Soc America 65: 1007-1032
- [ODLE86] Odler, I.; Abdul-Maula, S.; Zhongya, L.: Effect of the Hydration Temperature on Cement Paste Structure. Materials Research Society Symposia Proceedings, Vol 85, 1986, 139-144
- [OGAW81] Ogawa, K.; Roy, D. M.: *Hydration, Ettringite Formation and its Expansion Mechanism: I. Expansion; Ettringite Stability*. Cement and Concrete Research 11 (1981), 741-750
- [OKRU10a] Okrusch, M.; Matthes, S.: *Mineralogie. Eine Einführung in die spezielle Mineralogie, Petrologie und Lagerstättenkunde*. 8. Auflage, 2010 Springer Verlag Berlin Heidelberg, 205
- [OKRU10b] Okrusch, M.; Matthes, S.: *Mineralogie. Eine Einführung in die spezielle Mineralogie, Petrologie und Lagerstättenkunde*. 8. Auflage, 2010 Springer Verlag Berlin Heidelberg, 365
- [OSBO60] Osborn, E.F.; Muan, A.: *Phase Equilibrium Diagrams of Oxide Systems*. Ceramic Foundation, Columbus, Ohio, 1960.
- [PETR85] Mtschedlow-Petrosjan, O. P.; Babuskin, V. J.; Matveev, G. M.: *Thermodynamics of Silicates*. Springer- Verlag New York, Heidelberg (1985), 4. Auflage, 309 ff.
- [RICH69] Richartz, W.: *Über die Gefüge- und Festigkeitsentwicklung des Zementsteins*. Beton (1969) 5/6, 203-206 / 245-248
- [RICH76] Locher, F. W.; Richartz, W.; Sprung, S.: *Erstarren von Zement. Teil I: Reaktion und Gefügeentwicklung*. Zement-Kalk-Gips 29 (1976) 10, 435-442
- [RICH80] Locher, F. W.; Richartz, W.; Sprung, S.: *Erstarren von Zement. Teil II: Einfluss des Calciumsulfatzusatzes*. Zement-Kalk-Gips 33 (1980) 6, 271-277
- [RICH82] Locher, F. W.; Richartz, W.; Sprung, S.; Sylla, H.-M.: *Erstarren von Zement. Teil III: Einfluss der Klinkerherstellung*. Zement-Kalk-Gips 35 (1982) 12, 669-676
- [SCHN77] Schneider, U.; Weiß, R.: In: Cem. Concr. Res. 7 (1977), 259-268 Anlage A 1
- [SCHN81] Schneider, U.; Diedrichs, U.: *Physikalische Eigenschaften von Beton von 20 °C bis zum Schmelzen*. BETONWERK + FERTIGTEIL-TECHNIK Heft 3/1981, 141-149
- [SCHO02] Schönert, K.; Schubert, G.: *Zerkleinerungstechnik für nicht-spröde Abfälle und Schrotte*. Aufbereitungs Technik 43 (2002) Nr. 9, 6-23
- [SCHU03] Schubert, H.: *Handbuch der mechanischen Verfahrenstechnik, Band 2*. 2003 Wiley-VCH, Weinheim
- [SCHW64] Schwiete, H. E.; Ludwig, U.; Jäger, P.: *Untersuchungen im System  $3\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaSO}_4 - \text{CaO} - \text{H}_2\text{O}$* . Zement – Kalk – Gips 17 (1964) 6, 229-236
- [SORR74] Sorrentino, F. P.; Glasser, F. P.: *Crystallisation of  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  melts and the phase composition of high alumina cements*. Report Department of Chemistry, University of Aberdeen (1974).
- [SPLI96] Splittgerber, F.: *Identifizierung der Zementart in hydratisierten Betonen und Mörteln*. Diplomarbeit 1996
- [STAR00] Stark, J.; Wicht, B.: *Zement und Kalk. Der Baustoff als Werkstoff*. Berlin: Birkhäuser Verlag 2000
- [STAR95] Stark, J.; Wicht, B.: *Dauerhaftigkeit von Beton*. Schriften der Hochschule für Architektur und Bauwesen Weimar – Universität – 100, 1995

- [STAR96] Stark, U.: Fallstudienreihe. *Granulometrische Charakterisierung feindisperser Schüttgüter des Bauwesens: Zemente*. Coulter Partikeltechnologie 1996
- [STAR98] Stark, J.; Wicht, B.: *Anorganische Bindemittel – Zement – Kalk – Spezielle Bindmittel*. Schriften der Bauhaus-Universität Weimar – 109, 1998, 194-195
- [STEP03] Stephan, D.; Härdtl, R.: *Möglichkeiten und Grenzen der Festbetonanalyse*. Beton 53, 2/2003, 66-73
- [STIE94] Stieß, M.: *Mechanische Verfahrenstechnik 2*. 1994 Springer Verlag Berlin Heidelberg, 232
- [SUI10] Sui, Y.: *Untersuchungen zu den Einflussgrößen der thermisch-mechanischen Behandlung für das Recycling von Altbeton sowie Charakterisierung der entstehenden Produkte*. Weimar: Bauhaus-Universität, Diss., 2010
- [TAMA02] Tamás, F. D.; Abonyi, J.; Borszéki, J.; Halmos, P.: *Trace Elements in Clinker. II Quantitative Identification by Fuzzy Clustering*. Cem. Concr. Res. 32 (2002), 1325-1330
- [TAMA03] Tamás, F. D.; Abonyi, J.: *World Map of Clinkers – Visualization of Trace Element Content of Clinkers by Self-Organizing Map*. Proceedings of the 11th International Congress on the Chemistry of Cement. Durban, South Africa 2003, 41-49
- [TAMA96a] Tamás, F. D.; Kristóf-Makó, E.: *Chemical „fingerprints“ in Portland cement clinkers*. Advances in Building Material Science – Festschrift Wittmann, Freiburg – Unterengstringen, (1996), 217-228
- [TAMA96b] Tamás, F. D.: *Pattern recognition methods for the qualitative identification of Hungarian clinkers*. World Cement / Res. & Development 27 (1996), 75-79
- [TAMA98] Tamás, F. D.; Taghit-Hamou, A.; Tritthart, J.: *Trace elements in clinker and their use as „fingerprints“ to facilitate their qualitative identification*. Materials Science of Concrete – The Sidney Diamond Symposium, Honolulu, September (1998). American Ceramic Society, Westerville OH, 57-69
- [TAYL90] Taylor, H. F. W.: *Cement Chemistry*. 1990, Academic Press Limited
- [TGL28104] TGL 28104/16. *Prüfung von Zementen. Chemische Prüfungen. Bestimmung des freien Kalkgehaltes*. 1973
- [TRAN11] Bundesverband der Deutschen Transportbetonindustrie e.V.: Wirtschaftsdaten. (Internet, 2011) URL: <http://www.transportbeton.org>
- [USGEO11] U.S. Geological Survey: *Mineral Commodity Summaries*. January 2011, 39
- [WÄCH86] Wächtler, H.-J.; Uschold, T.: *Über den Einfluss brennstoffbedingter Akzessorien auf die Hydratation des Tricalciumaluminats*. Silikattechnik 37 (1986), H. 4, 127-131
- [WERT97] Werthmann, E.: *Genaue Zementgehaltsbestimmung bei Beton über den SO<sub>3</sub>-Gehalt*. Zement und Beton 42 (1997) 4, 20-22

## VERZEICHNIS DER ABBILDUNGEN

---

Abbildung 1:	Typische Betonschäden: Stützmauer mit Alkali-Kieselsäure-Reaktion (links) und Betonwand mit sekundärer Ettringitbildung (rechts) .....	1
Abbildung 2:	Abschnitte des Versuchsprogramms .....	18
Abbildung 3:	Veränderung der chemischen Zusammensetzung durch den Einfluss von Normsand für eine CEM I- und eine CEM III-Probe, dargestellt im Dreistoffsystem $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ nach [TAYL90] .....	27
Abbildung 4:	Veränderung der chemischen Zusammensetzung durch den Einfluss von Kalksteingesteinskörnungen für eine CEM I- und eine CEM III-Probe, dargestellt im Dreistoffsystem $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ nach [TAYL90] .....	28
Abbildung 5:	Möglichkeiten des Verbundaufschlusses durch Zerkleinerung .....	29
Abbildung 6:	Beanspruchungsarten der Zerkleinerungsaggregate .....	35
Abbildung 7:	Beanspruchungsarten der Zerkleinerungsaggregate .....	36
Abbildung 8:	Volumenanteile der Zerkleinerungsprodukte der kontinuierlich arbeitenden Zerkleinerungsaggregate in Abhängigkeit von der Korngröße .....	38
Abbildung 9:	Volumenanteile der Zerkleinerungsprodukte der im Chargenbetrieb arbeitenden Zerkleinerungsaggregate in Abhängigkeit von der Korngröße .....	39
Abbildung 10:	Gesteinskörnungs- und Zementsteingehalte als Maß für den Anreicherungs-erfolg für die verschiedenen Zerkleinerungsmethoden .....	40
Abbildung 11:	Zusammenhang zwischen dem Anteil der Fraktion $< 63 \mu\text{m}$ an der gesamten zerkleinerten Probe und dem Zementsteingehalt der Fraktion $< 63 \mu\text{m}$ .....	41
Abbildung 12:	Zementstein- und Zuschlaggehalte der bei $63 \mu\text{m}$ , $90 \mu\text{m}$ und $250 \mu\text{m}$ abgetrennten Feinfraktionen sowie der unangereicherten Mörtel .....	42
Abbildung 13:	HCl-unlösliche Rückstände von Aufgabegut sowie Feingut und Grobgut bei verschiedenen Siehterdrehzahlen .....	44
Abbildung 14:	Massenanteile für Grobgut, Feingut und Verlust bei der Sichtung mittels Laborsichter in Abhängigkeit von der Siehterdrehzahl .....	44
Abbildung 15:	Stabilitätsbereiche der beim Klinkerbrennen auftretenden Phasen nach Ghosh [GHOS91] .....	54
Abbildung 16:	Röntgendiagramme der unhydratisierten, der hydratisierten sowie der bei verschiedenen Temperaturen ge- glühten C3S-Probe im Vergleich .....	62
Abbildung 17:	Röntgendiagramme der unhydratisierten, der hydratisierten sowie der bei verschiedenen Temperaturen ge- glühten CS-Probe im Vergleich .....	62

Abbildung 18:	Röntgendiagramme der unhydratisierten, der hydratisierten sowie der bei verschiedenen Temperaturen geglühten C2S-Probe im Vergleich .....	63
Abbildung 19:	Röntgendiagramme der unhydratisierten, der hydratisierten sowie der bei verschiedenen Temperaturen geglühten HÜS-Probe im Vergleich .....	64
Abbildung 20:	Röntgendiagramme der unhydratisierten, der hydratisierten sowie der bei verschiedenen Temperaturen geglühten C3A-Probe im Vergleich .....	65
Abbildung 21:	Röntgendiagramme der unhydratisierten, der hydratisierten sowie der bei verschiedenen Temperaturen geglühten C4AF-Probe im Vergleich .....	65
Abbildung 22:	Röntgendiagramme der unhydratisierten, der hydratisierten sowie der bei verschiedenen Temperaturen geglühten AFS-Probe im Vergleich .....	66
Abbildung 23:	Röntgendiagramme der unhydratisierten, der hydratisierten sowie der bei verschiedenen Temperaturen geglühten AFS-HS-Probe im Vergleich .....	67
Abbildung 24:	Mittlere Glühverluste der Zementsteine bei der Temperung bei 600, 900, 1000 und 1100 °C .....	70
Abbildung 25:	Glühverluste der Zementsteine bei 1100 °C .....	71
Abbildung 26:	Chemisch bestimmte Portlanditgehalte der Zementsteine .....	73
Abbildung 27:	Mittlere Freikalkgehalte der bei 600, 900, 1000 und 1100 °C getemperten Zementsteine .....	74
Abbildung 28:	Freikalkgehalte der bei 1100 °C getemperten Zementsteine .....	75
Abbildung 29:	Verhältnis der chemisch bestimmten Gehalte an freiem CaO der bei 600 °C getemperten Zementsteine in Abhängigkeit von den Gehalten an $\text{Ca}(\text{OH})_2$ der unbehandelten Zementsteine .....	77
Abbildung 30:	Verhältnis der chemisch bestimmten Gehalte an freiem CaO der bei 1100 °C getemperten Zementsteine in Abhängigkeit von den Gehalten an $\text{Ca}(\text{OH})_2$ der unbehandelten Zementsteine .....	77
Abbildung 31:	Abhängigkeit der Gehalte an freiem CaO in den bei 1100 °C getemperten Zementsteinproben vom KSt III* der Ausgangszemente .....	79
Abbildung 32:	Röntgendiagramme der unhydratisierten, der hydratisierten sowie der bei verschiedenen Temperaturen geglühten Proben des Zementes A01 (PZ2) im Vergleich .....	80
Abbildung 33:	Röntgendiagramme der Ausgangszemente A01 (PZ2) und A04 (PZ1) sowie der zugehörigen, bei 1100 °C getemperten Zementsteine jeweils nach einer Extraktion der Calciumsilicate mittels Salicylsäure .....	81
Abbildung 34:	Röntgendiagramme der unhydratisierten, der hydratisierten sowie der bei verschiedenen Temperaturen geglühten Proben des Zementes B03 (KS1) im Vergleich .....	82

Abbildung 35:	Röntgendiagramme der unhydratisierten, der hydratisierten sowie der bei verschiedenen Temperaturen geglähten Proben des Hochofenzementes C02 (HS4) im Vergleich .....	82
Abbildung 36:	Calcit-Intensitäten der Zementsteine .....	83
Abbildung 37:	C <sub>2</sub> S-Intensitäten der bei 1100 °C getemperten Zementsteine .....	84
Abbildung 38:	Ye'elimite-Intensitäten der bei 1100 °C getemperten Zementsteine .....	85
Abbildung 39:	Verhältnisse der Ye'elimite- und Ferrit-Intensitäten der bei 1100 °C getemperten Zementsteine (extrahierte Proben) .....	86
Abbildung 40:	Melilith-Intensitäten der bei 1100 °C getemperten Zementsteine .....	87
Abbildung 41:	Eingabemaske zur Berechnung der Phasenzusammensetzung .....	95
Abbildung 42:	Prognose der Phasenzusammensetzung der Zementsteine für die Zementarten nach EN 197 nach einer Temperaturbehandlung bei 1100 °C, berechnet aus der mittleren chemischen Zusammensetzung der Zemente .....	97
Abbildung 43:	Auf den Zementsteingehalt bezogene Glühverluste der Normmörtel-Proben .....	101
Abbildung 44:	Auf den Zementsteingehalt bezogene mittlere Portlanditgehalte der Normmörtel-Proben im Vergleich zu den Zementsteinproben .....	102
Abbildung 45:	Auf den Zementsteingehalt bezogene mittlere Freikalkgehalte der bei getemperten Normmörtel-Proben .....	103
Abbildung 46:	Abhängigkeit der Gehalte an freiem CaO in den getemperten Normmörtelproben vom KSt III* der Ausgangszemente .....	104
Abbildung 47:	Auf den Zementsteingehalt bezogene C <sub>2</sub> S-Intensitäten der bei 1100 °C getemperten Normmörtel-Proben im Vergleich zu den Zementsteinproben .....	106
Abbildung 48:	Vergleich der Ye'elimite/Aluminatferrit-Intensitätsverhältnisse der bei 1100 °C getemperten Zementstein- und Mörtelproben (extrahierte Proben) .....	107
Abbildung 49:	Auf den Zementsteingehalt bezogene Melilith-Intensitäten der bei 1100 °C getemperten Normmörtel-Proben im Vergleich zu den Zementsteinproben .....	108
Abbildung 50:	Auf den Zementsteingehalt bezogene Merwinite-Intensitäten der bei 1100 °C getemperten Normmörtel-Proben im Vergleich zu den Zementsteinproben .....	109
Abbildung 51:	Vergleich der Ye'elimite/Aluminatferrit-Intensitätsverhältnisse der bei 1100 °C getemperten Zementstein- und der Betonproben mit Kalkstein-Gesteinskörnungen (extrahierte Proben) .....	116

## VERZEICHNIS DER TABELLEN

---

Tabelle 1:	Zusammensetzung der Proben .....	23
Tabelle 2:	Zur Herstellung der Zementpasten verwendete Zemente .....	24
Tabelle 3:	Zur Herstellung der Normmörtel verwendete Zemente .....	25
Tabelle 4:	Zur Herstellung der Normmörtelprismen verwendete Zemente .....	34
Tabelle 5:	Schmelzverhalten der Klinkerphasen in Abhängigkeit von der Behandlungstemperatur .....	59
Tabelle 6:	Glühverluste der hydratisierten Klinkerphasen und Klinkerphasengemische bei 600, 900, 1000 und 1100 °C .....	59
Tabelle 7:	Freikalkgehalte nach FRANKE der bei 1000 °C und 1100 °C getemperten Proben .....	60
Tabelle 8:	Probenklassen und die zugehörigen Zemente .....	69
Tabelle 9:	Vergleich der theoretischen Glühverluste mit den gemessenen Glühverlusten für die Zementsteine der Portlandzement-Proben .....	71
Tabelle 10:	Vergleich der rechnerisch ermittelten Kalksteingehalte der Portlandkalksteinzement-Proben in Abhängigkeit vom Glühverlust des zumahlstofffreien Zementsteins .....	72
Tabelle 11:	Vergleich der theoretischen Portlanditgehalte mit den gemessenen Portlanditgehalten Zementsteine der Portlandzement-Proben .....	73
Tabelle 12:	Chemische Zusammensetzung einer Auswahl an Zementen bezogen auf glühverlustfreie Substanz .....	79
Tabelle 13:	Experimentell ermittelte qualitative Identifizierungsmerkmale der untersuchten Probeklassen (Zementarten) nach einer Temperaturbehandlung bei 1100 °C .....	88
Tabelle 14:	Experimentell ermittelte quantitative Identifizierungsmerkmale der untersuchten Probeklassen (Zementarten) nach einer Temperaturbehandlung bei 1100 °C .....	90
Tabelle 15:	Rechnerisch ermittelte Phasenbildung in Abhängigkeit von den CaO- Gehalten .....	94
Tabelle 16:	Vergleich der Mittelwerte der sich bei einer Temperaturbehandlung von 1100 °C rechnerisch bildenden Phasenmengen mit den Mittelwerten der gemessenen Freikalkgehalte und Röntgen- Intensitäten .....	96
Tabelle 17:	Berechnete Grenzwerte für die wirksame chemische Zusammensetzung der angereicherten Normmörtel-Proben bezogen auf glühverlustfreie Substanz .....	100
Tabelle 18:	Mittlerer basaltische Zusammensetzung nach Nockolds [NOCK54] .....	113
Tabelle 19:	Bereiche der chemischen Zusammensetzung von Kalksteinen .....	114



# ANHANG

---

- Anhang 1: An den gesteinskörnungsfreien Proben durchgeführte Analysen
- Anhang 2: An der Mörteln und Betonen durchgeführte Analysen
- Anhang 3: Laborbetonproben mit Kiesgesteinskörnungen
- Anhang 4: Laborbetonproben mit Diabasgesteinskörnungen
- Anhang 5: Laborbetonproben mit Kalksteingesteinskörnungen
- Anhang 6: Zusammensetzung und Eigenschaften des für die Anreicherungsversuche als Probenmaterial eingesetzten Altbetons [DIED98]
- Anhang 7: Korngrößenverteilungen bei Variation der Zerkleinerungsparameter bei der selektiven Zerkleinerung von Beton
- Anhang 8: Identifikationspeaks der identifizierten Phasen nach JCPDS [JCPD88]
- Anhang 9: Herleitung der Berechnungsgleichungen für die bei 1100 °C gebildeten Phasenmengen
- Anhang 10: Bei 1100 °C gebildete Phasenmengen in Abhängigkeit vom CaO-Typ
- Anhang 11: Chemische Zusammensetzung der wichtigsten Zementbestandteile
- Anhang 12: Chemische Zusammensetzung der Zementarten nach nach EN 197 [EN197]
- Anhang 13: Qualitative Identifizierungskriterien für die Zementarten nach EN 197 [EN197]
- Anhang 14: Verfahrensschema zur Identifizierung der Zementart in Zementsteinen, hydratisierten Mörteln und Betonen

## ANHANG 1: AN DEN GESTEINSKÖRNUNGSFREIEN PROBEN DURCHGEFÜHRTE ANALYSEN

	Schmelzverhalten (nach Abschnitt 5.2.1)	Glühverlust (nach Abschnitt 5.2.2)	mineralog. Phasenanalyse qualitativ (nach Abschnitt 5.2.6)	mineralog. Phasenanalyse semi-quantitativ (nach Abschnitt 5.2.6)	Ca(OH) <sub>2</sub> (nach Abschnitt 5.2.5)	CaO <sub>frei</sub> (nach Abschnitt 5.2.5)	chemische Analyse (Abschnitt 5.2.4)
Klinkerphasen, Klinkerphasengemische Hüttensand + Ca(OH) <sub>2</sub>	●		●				
Pasten aus Klinkerphasen, Klinkerphasengemischen, Pasten aus Hüttensand + Ca(OH) <sub>2</sub>			●		●		
Pasten aus Klinkerphasen, Klinkerphasengemischen, Hüttensand + Ca(OH) <sub>2</sub> , getempert bei 600 °C		●	●				
Pasten aus Klinkerphasen, Klinkerphasengemischen, Hüttensand + Ca(OH) <sub>2</sub> , getempert bei 900 °C		●	●				
Pasten aus Klinkerphasen, Klinkerphasengemischen, Hüttensand + Ca(OH) <sub>2</sub> , getempert bei 1000 °C		●	●			●	
Pasten aus Klinkerphasen, Klinkerphasengemischen, Hüttensand + Ca(OH) <sub>2</sub> , getempert bei 1100 °C		●	●			●	
Pasten aus Klinkerphasen, Klinkerphasengemischen, Hüttensand + Ca(OH) <sub>2</sub> , getempert bei 1400 °C (1200 °C)			●				
Zemente			●	●		●	●
Zemente, extrahiert mit Salicylsäure			●	●			
Zementpasten			●	●	●		
Zementpasten, getempert bei 600 °C		●	●	●		●	
Zementpasten, getempert bei 900 °C		●	●	●		●	
Zementpasten, getempert bei 1000 °C		●	●	●		●	
Zementpasten, getempert bei 1100 °C		●	●	●		●	
Zementpasten, getempert bei 1400 °C (1200 °C)			●	●			
Zementpasten, getempert bei 1100 °C + extrahiert			●	●			

● an allen Proben

◐ an ausgewählten Proben

## ANHANG 2: AN DER MÖRTELN UND BETONEN DURCHGEFÜHRTE ANALYSEN

	Glühverlust (nach Abschnitt 5.2.2)	HCl-Unlöslicher Rückstand (nach Abschnitt 5.2.3)	mineralog. Phasenanalyse qualitativ (nach Abschnitt 5.2.6)	mineralog. Phasenanalyse semi-quantitativ (nach Abschnitt 5.2.6)	CaO <sub>frei</sub> (nach Abschnitt 5.2.5)	Ca(OH) <sub>2</sub> (nach Abschnitt 5.2.5)
Aus Normmörteln angereicherte Zementsteine		●	●	●		●
Aus Normmörteln angereicherte Zementsteine, getempert bei 600 °C	●		●	●	●	
Aus Normmörteln angereicherte Zementsteine, getempert bei 900 °C	●		●	●	●	
Aus Normmörteln angereicherte Zementsteine, getempert bei 1000 °C	●		●	●	●	
Aus Normmörteln angereicherte Zementsteine, getempert bei 1100 °C	●		●	●	●	
Aus Normmörteln angereicherte Zementsteine, getempert bei 1100 °C + extrahiert			●	●		
Aus Betonproben mit Kiesgesteinskörnungen angereicherte Zementsteine		●	●	●		●
Aus Betonproben mit Diabasgesteinskörnungen angereicherte Zementsteine		●	●	●		●
Aus Betonproben mit Kalksteingesteinskörnungen angereicherte Zementsteine			●	●		●
Aus Betonproben mit Kiesgesteinskörnungen angereicherte Zementsteine, getemperte bei 1100 °C			●	●	●	
Aus Betonproben mit Diabasgesteinskörnungen angereicherte Zementsteine, getemperte bei 1100 °C			●	●	●	
Aus Betonproben mit Kalksteingesteinskörnungen angereicherte Zementsteine, getemperte bei 1100 °C			●	●	●	
Aus Betonproben mit Kiesgesteinskörnungen angereicherte Zementsteine, getemperte bei 1100 °C + extrahiert			●	●		
Aus Betonproben mit Diabasgesteinskörnungen angereicherte Zementsteine, getemperte bei 1100 °C + extrahiert			●	●		
Aus Betonproben mit Kalksteingesteinskörnungen angereicherte Zementsteine, getemperte bei 1100 °C + extrahiert			●	●		

● an allen Proben

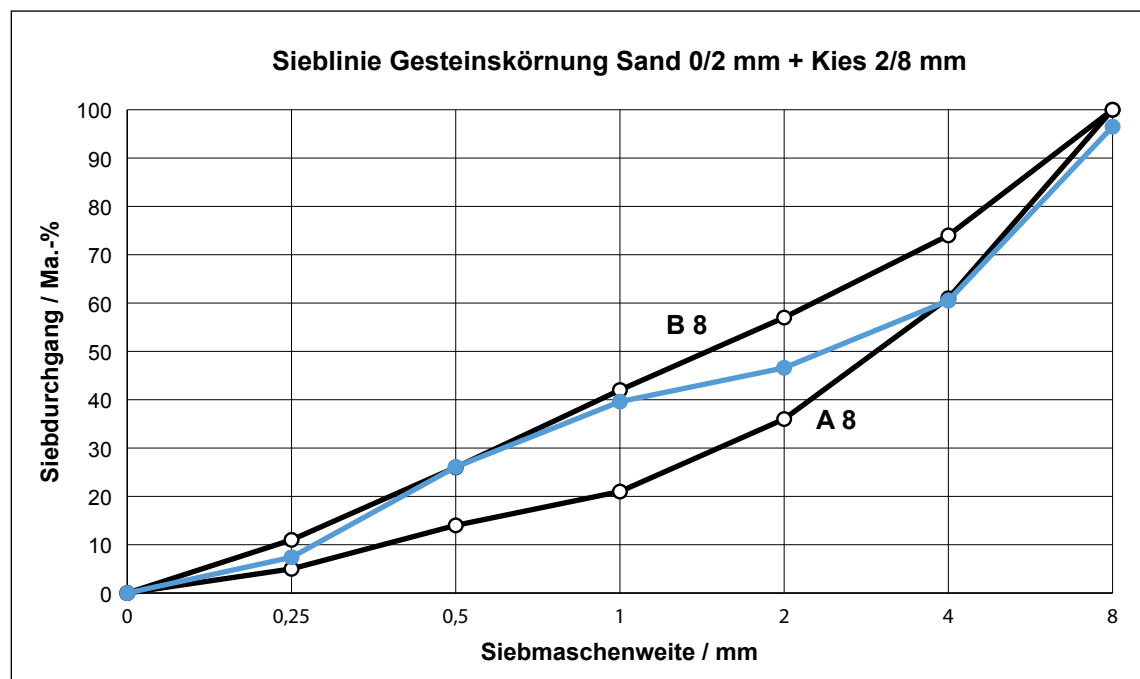
◐ an ausgewählten Proben

## ANHANG 3: LABORBETONPROBEN MIT KIESGESTEINSKÖRNRUNGEN

### Verwendete Zemente

Probe	Zementart	Bemerkung	Zumahlstoff
A06	CEM I 32,5 R	Portlandzement	ohne bzw. $\leq 5\%$
A07	CEM I 42,5 R - NA	Portlandzement	ohne bzw. $\leq 5\%$
B06	CEM II/B-S 32,5 R	Portlandhüttenzement	21-35% Hüttensand
B10	CEM II/A-L 32,5 R	Portlandkalksteinzement	6-20% Kalkstein
B13	CEM II/B-P 32,5 R	Portlandpuzzolanzement	21-35% nat. Puzzolan
C05	CEM III/B 32,5 NW/HS/NA	Hüttenzement	66-80% Hüttensand
C06	CEM III/A 52,5 R	Hüttenzement	36-65% Hüttensand
C12	CEM III/A 42,5 NA	Hüttenzement	36-65% Hüttensand
D01	CEM IV/B 32,5 R	Puzzolanzement	36-55% nat. Puzzolan

### Gesteinskörnung



### Frischbetonzusammensetzung

Wasser-Zement-Wert: 0,5

Zement: 420 kg/m<sup>3</sup>

Wasser: 210 kg/m<sup>3</sup>

Sand 0/2 mm: 742 kg/m<sup>3</sup>

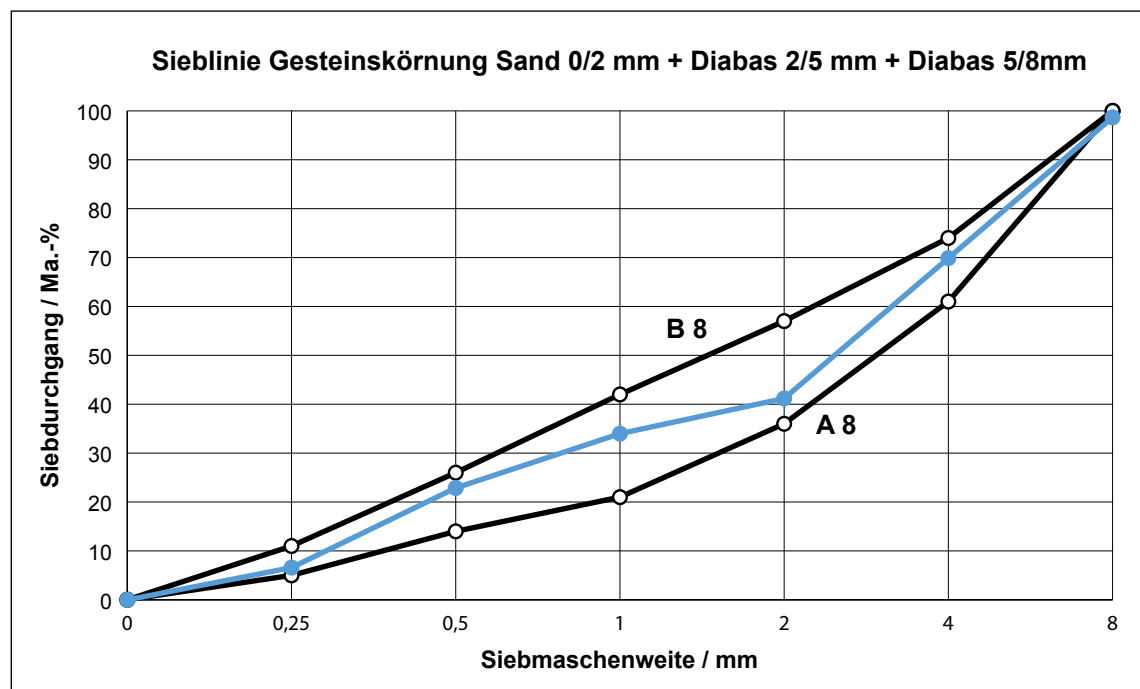
Kies 2/8 mm: 908 kg/m<sup>3</sup>

## ANHANG 4: LABORBETONPROBEN MIT DIABASGESTEINSKÖRNRUNGEN

### Verwendete Zemente

Probe	Zementart	Bemerkung	Zumahlstoff
A06	CEM I 32,5 R	Portlandzement	ohne bzw. $\leq 5\%$
A07	CEM I 42,5 R - NA	Portlandzement	ohne bzw. $\leq 5\%$
B06	CEM II/B-S 32,5 R	Portlandhüttenzement	21-35% Hüttensand
B10	CEM II/A-L 32,5 R	Portlandkalksteinzement	6-20% Kalkstein
B13	CEM II/B-P 32,5 R	Portlandpuzzolanzement	21-35% nat. Puzzolan
C05	CEM III/B 32,5 NW/HS/NA	Hüttenzement	66-80% Hüttensand
C06	CEM III/A 52,5 R	Hüttenzement	36-65% Hüttensand
C12	CEM III/A 42,5 NA	Hüttenzement	36-65% Hüttensand
D01	CEM IV/B 32,5 R	Puzzolanzement	36-55% nat. Puzzolan

### Gesteinskörnung



### Frischbetonzusammensetzung

Wasser-Zement-Wert: 0,5

Zement: 420 kg/m<sup>3</sup>

Wasser: 210 kg/m<sup>3</sup>

Sand 0/2 mm: 690 kg/m<sup>3</sup>

Diabas 2/5 mm: 690 kg/m<sup>3</sup>

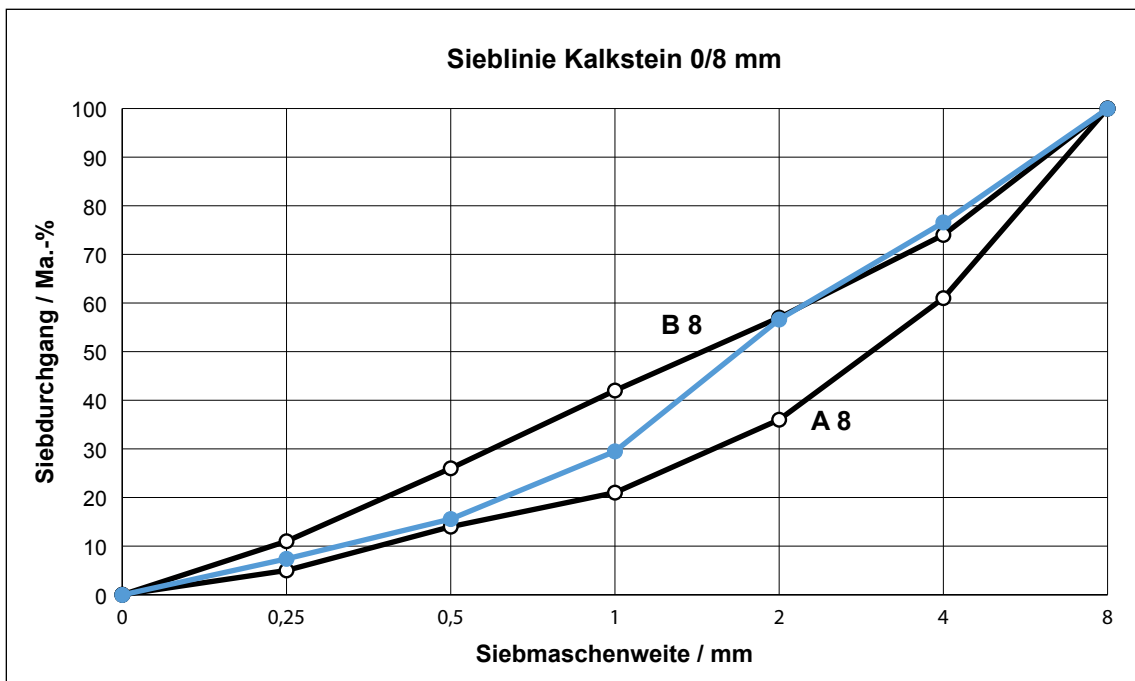
Diabas 5/8 mm: 346 kg/m<sup>3</sup>

## ANHANG 5: LABORBETONPROBEN MIT KALKSTEINGESTEINSKÖRNUNGEN

### Verwendete Zemente

Probe	Zementart	Bemerkung	Zumahlstoff
A01	CEM I 32,5 R	Portlandzement	ohne bzw. $\leq 5\%$
A02	CEM I 32,5 R -sd-	Portlandzement	ohne bzw. $\leq 5\%$
A03	CEM I 42,5 R	Portlandzement	ohne bzw. $\leq 5\%$
A04	CEM I 42,5 R - HS	Portlandzement	ohne bzw. $\leq 5\%$
A05	CEM I 42,5 R	Portlandzement	ohne bzw. $\leq 5\%$
A06	CEM I 32,5 R	Portlandzement	ohne bzw. $\leq 5\%$
A07	CEM I 42,5 R - NA	Portlandzement	ohne bzw. $\leq 5\%$
B01	CEM II/A-S 42,5 R	Portlandhüttenzement	6-20% Hüttensand
B02	CEM II/A-S 52,5 R	Portlandhüttenzement	6-20% Hüttensand
B03	CEM II/A-L 32,5 R	Portlandkalksteinzement	6-20% Kalkstein
B10	CEM II/A-L 32,5 R	Portlandkalksteinzement	6-20% Kalkstein
C01	CEM III/A 32,5 NW/NA	Hüttenzement	36-65% Hüttensand
C02	CEM III/B 32,5 NW/HS/NA	Hüttenzement	66-80% Hüttensand
C05	CEM III/B 32,5 NW/HS/NA	Hüttenzement	66-80% Hüttensand
C06	CEM III/A 52,5 R	Hüttenzement	36-65% Hüttensand

### Gesteinskörnung



### Frischbetonzusammensetzung

Wasser-Zement-Wert: 0,5

Zement: 424 kg/m<sup>3</sup>

Kalkstein 0/8 mm: 1.736 kg/m<sup>3</sup>

Wasser: 212 kg/m<sup>3</sup>

## ANHANG 6: ZUSAMMENSETZUNG UND EIGENSCHAFTEN DES FÜR DIE ANREICHERUNGSVERSUCHE ALS PROBENMATERIAL EINGESETZTEN ALTBETONS [DIED98]

---

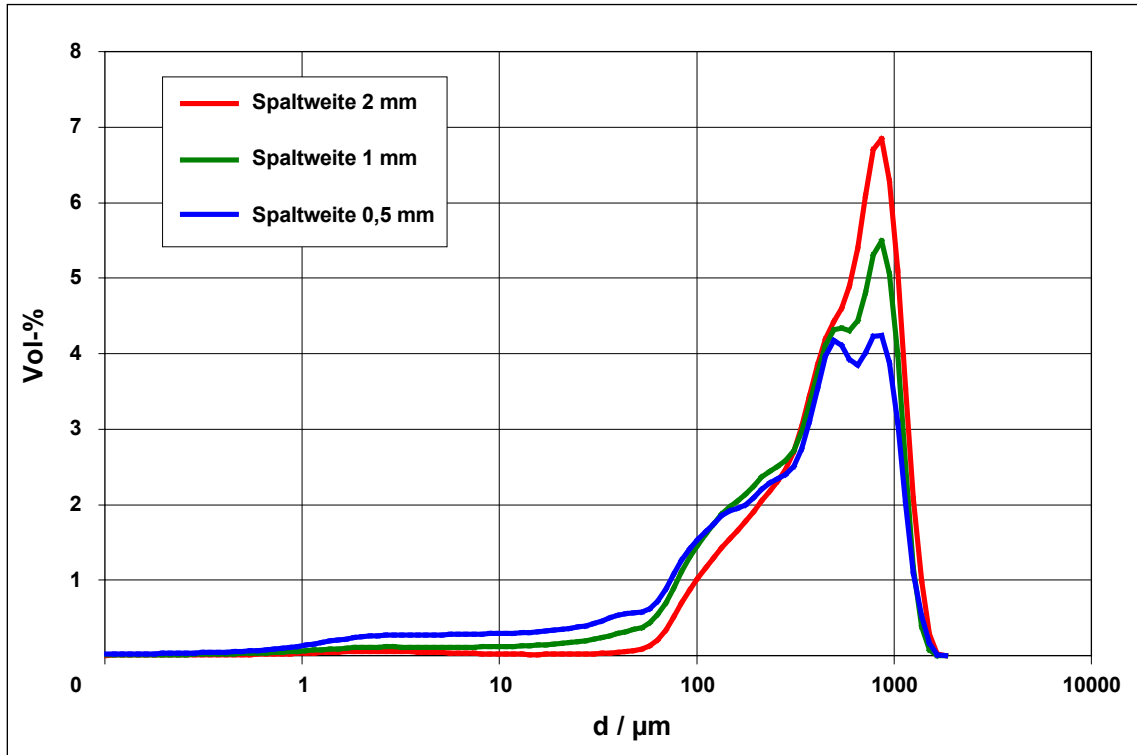
### Frischbetonzusammensetzung

Zement	360 kg/m <sup>3</sup>	Zementart:	CEM I 32,5 R
		Rohdichte $\rho_z$ :	3,1 g/cm <sup>3</sup>
		Druckfestigkeit $\beta_{28}$ :	42,5 N/mm <sup>2</sup>
Gesteinskörnung	0/2a:	671 kg/m <sup>3</sup>	Gesteinskörnungsart: Rheinkies
	2/8:	304 kg/m <sup>3</sup>	
	8/16:	377 kg/m <sup>3</sup>	
	16/32:	451 kg/m <sup>3</sup>	
	$\Sigma$	1803 kg/m <sup>3</sup>	
		Rohdichte $\rho_g$ :	2,62 g/cm <sup>3</sup>
Wasser	180 kg/m <sup>3</sup>	w/z:	0,5

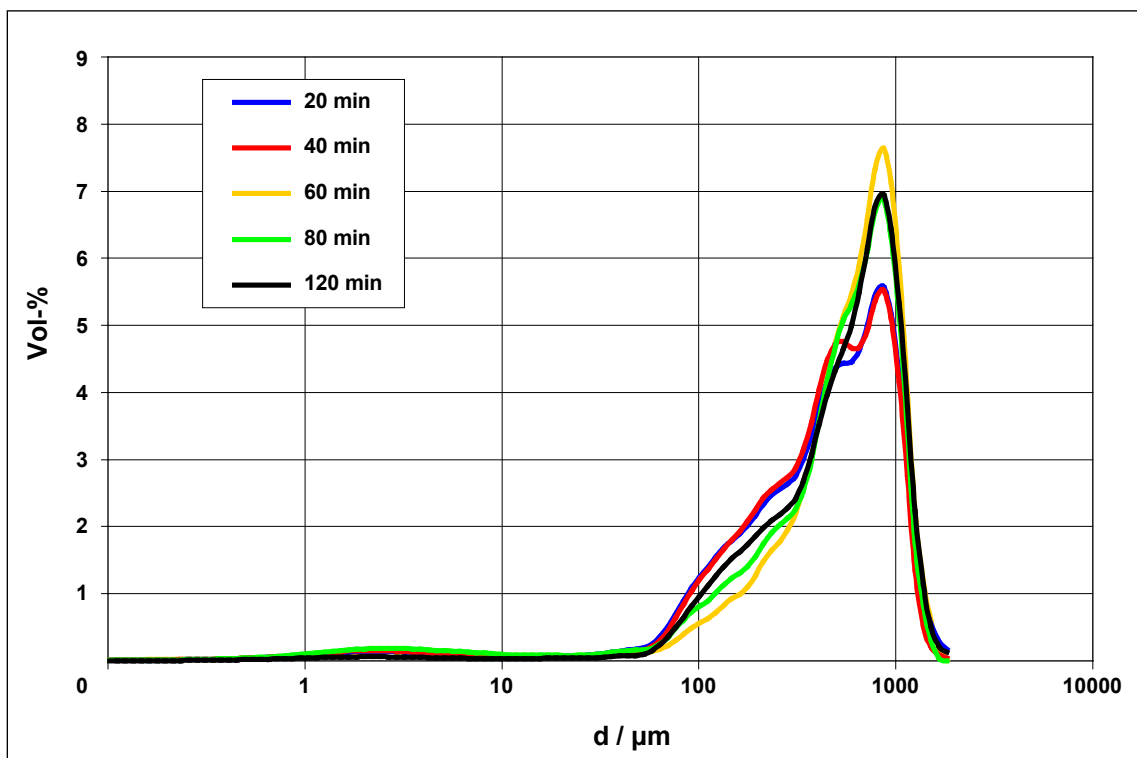
### Festbetoneigenschaften

Rohdichte $\rho_b$ :	2,24 g/cm <sup>3</sup>
Reindichte $\rho_{rein'B}$ :	2,65 g/cm <sup>3</sup>
Druckfestigkeit $\beta_{28}$ :	45 N/mm <sup>2</sup>

## ANHANG 7: KORNGRÖSSENVERTEILUNGEN BEI VARIATION DER ZERKLEINERUNGSPARAMETER BEI DER SELEKTIVEN ZERKLEINERUNG VON BETON

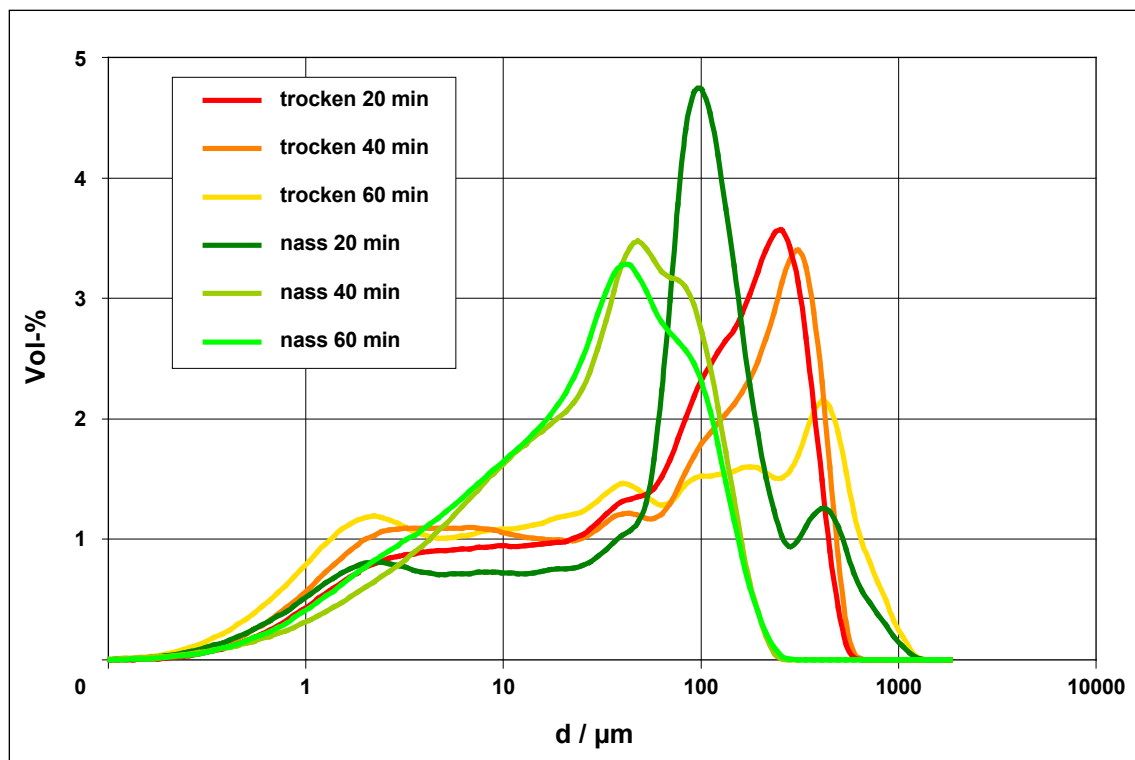


Volumenanteile der Zerkleinerungsprodukte des Backenbrechers in Abhängigkeit von der Korngröße bei variierender Spaltweite



Volumenanteile der Zerkleinerungsprodukte der Autogenmahlung in Abhängigkeit von der Korngröße bei variierender Mahldauer





Volumenanteile der Zerkleinerungsprodukte der Mörsermühle für Nass- und Trockenmahlung in Abhängigkeit von der Korngröße bei variierender Mahldauer

## ANHANG 8: IDENTIFIKATIONSPEAKS DER IDENTIFIZIERTEN PHASEN NACH JCPDS [JCPD88]

Phase		JCPDS-Nr.	Peaklage 2-Theta [°] (relative Intensität)
Aluminatferrit (Brownmillerit)	$C_4AF$	71-0667	33,317 (45%)   33,718 (100%)   46,889 (36%)
Dicalciumsilicat (Larnit)	$C_2S$	83-0460	32,168 (100%)   32,596 (80%)   41,172 (39%)
Tricalciumaluminat	$C_3A$	38-1429	33,168 (100%)   47,625 (30%)   59,270 (24%)
Tricalciumsilicat (Haturit)	$C_3S$	86-0402	29,356 (88%)   30,042 (22%)   32,192 (100%)
Abbinderegler		JCPDS-Nr.	Peaklage 2-Theta [°] (relative Intensität)
Anhydrit	$C\bar{S}$	37-1496	25,437 (100%)   31,368 (29%)   38,641 (20%)
Dihydrat	$C\bar{S}H_2$	21-0816	20,736 (90%)   31,126 (100%)   33,356 (50%)
Halbhydrat	$C\bar{S}H_{0,5}$	41-0224	14,720 (80%)   29,691 (100%)   31,901 (90%)
Hydratphasen		JCPDS-Nr.	Peaklage 2-Theta [°] (relative Intensität)
Ettringit	$C_3A\bar{S}_3H_{32}$	41-1451	9,091 (100%)   15,784 (76%)   22,943 (31%)
Hexahydrat	$C_3AH_6$	24-0217	17,271 (90%)   39,222 (100%)   44,392 (95%)
Monosulfat	$C_3A\bar{S}H_{12}$	18-0275	9,930 (100%)   19,936 (90%)   40,358 (30%)
Portlandit	CH	44-1481	18,007 (72%)   34,101 (100%)   50,812 (31%)
Sonstige Phasen		JCPDS-Nr.	Peaklage 2-Theta [°] (relative Intensität)
Akermanit	$C_2MS_2$	87-0048	29,036 (23%)   31,257 (100%)   52,115 (18%)
Andradit	$C_3FS_3$	84-1938	29,973 (72%)   33,610 (100%)   57,865 (71%)
Calcit	$C\bar{C}$	86-2339	29,363 (100%)   47,373 (18%)   48,457 (19%)
Calciumoxid	C	37-1497	32,203 (36%)   37,346 (100%)   53,854 (54%)
Cristobalit	S	76-0940	21,819 (100%)   35,918 (11%)   36,048 (9%)
Gehlenit	$C_2AS$	79-1726	23,776 (19%)   28,899 (22%)   31,169 (100%)
Mayenit	$C_{12}A_7$	48-1882	18,052 (69%)   33,279 (100%)   36,587 (47%)
Merwinitt	$C_3MS_2$	74-0382	33,409 (100%)   33,567 (60%)   33,842 (43%)
Perilkas	M	30-0794	29,257 (100%)   38,438 (50%)   44,369 (100%)
Quarz	S	83-0539	20,826 (22%)   26,593 (100%)   50,045 (11%)
Ye'elimit	$C_4A_3\bar{S}$	33-0256	23,643 (100%)   33,796 (25%)   41,663 (20%)

## ANHANG 9: HERLEITUNG DER BERECHNUNGSGLEICHUNGEN FÜR DIE BEI 1100 °C GEBILDETEN PHASENMENGEN

---

Es wird vorausgesetzt, dass alle in der Probe enthaltenen Oxide vollständig für eine Reaktion zur Verfügung stehen. Weiterhin wird zunächst von einer kalkreichen Probe ausgegangen. Das bedeutet, dass am Ende jeweils die kalkreichsten Phasen gebildet werden und dass danach noch freies CaO vorliegt.

Bei der quantitativen Beurteilung der Reaktionsabläufe und der dabei zersetzten bzw. gebildeten Phasenmengen muss berücksichtigt werden, dass eine Vielzahl von Abhängigkeiten der einzelnen Phasen untereinander bestehen. Ausgehend von den an den Reaktionen beteiligten Hauptkomponenten CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SO<sub>3</sub> und MgO können sowohl deren Gehalte in der Probe als auch die der gebildeten Phasen und Zwischenphasen als Gleichungen der Form

$$\text{Phase}_i^* = c \cdot \text{CaO} + a \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + f \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 + s \cdot \text{SiO}_2 + s' \cdot \text{SO}_3 + m \cdot \text{MgO}$$

dargestellt werden, wobei CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub> und MgO die Ausgangsgehalte der jeweiligen Oxide (chemische Analyse, glühverlustfrei) und c, a, f, s, s' sowie m deren sich während der stufenweisen Berechnung ändernden Stöchiometriefaktoren darstellen. „Phase“ ist ein Platzhalter für den Namen der Phase, z. B. CaO, Melilith, Ye'elimite.

Für die Berechnung erwies sich eine Darstellung der Gleichungen für die Gehalte der einzelnen Phasen in Tabellenform als vorteilhaft, welche deshalb im Folgenden zur Anwendung kommen soll. Dabei werden senkrecht die betrachteten Phasen und waagrecht die Stöchiometriefaktoren der oxidischen Zusammensetzung angegeben.

Tabelle A9(a): Stöchiometriefaktoren der Ausgangszusammensetzung einer beliebigen Probe

Phase <sub>0</sub> <sup>*</sup>	c	a	f	s	s'	m
CaO	1,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,000	1,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,000	0,000	1,000	0,000	0,000	0,000
SiO <sub>2</sub>	0,000	0,000	0,000	1,000	0,000	0,000
SO <sub>3</sub>	0,000	0,000	0,000	0,000	1,000	0,000
MgO	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	1,000

Tabelle A9(a) zeigt diese Faktoren für eine Probe mit einer beliebigen Ausgangszusammensetzung. Die Indizes i = 0, 1, 2, ..., n entsprechen den jeweiligen Reaktionsschritten, wobei 0 den Ausgangszustand repräsentiert. Für die Berechnung der jeweiligen Phasenzusammensetzung eines Reaktionsschrittes werden jeweils die im vorherigen Schritt ermittelten Ausdrücke eingesetzt.

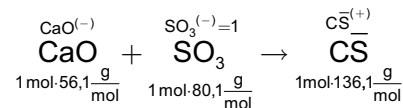
In den jeweiligen Reaktionsschritt beschreibenden Reaktionsgleichungen werden gebildete Phasen mit  $\text{Phase}_i^{(+)}$  und verbrauchte bzw. zersetzte Phasen mit  $\text{Phase}_i^{(-)}$  bezeichnet.

Für die Herleitung der CaO-Grenzwerte sowie der Gleichungen zur Berechnung der gebildeten Phasenmengen für die jeweilige Phasenzusammensetzung erwies es sich, unabhängig von der wirklichen Bildungsreihenfolge, als vorteilhaft, die Berechnung mit den kalkärmsten Phasen zu beginnen und diese dann teilweise oder vollständig mit ggf. noch vorhandenem CaO zu kalkrei-

chenen Phasen reagieren zu lassen. Die empirisch ermittelte Reihenfolge der Phasenbildung in Abhängigkeit vom CaO-Gehalt der Probe kann wie folgt zusammengefasst werden:

- (1) Anhydritbildung
- (2) Melilithbildung (Ferrigehlenit + Akermanit + Gehlenit)
- (3) Belitbildung
- (4) Akermanitzersetzung, Merwinitbildung
- (5) Gehlenitzersetzung, Anhydritzerersetzung, Ye'elimithbildung, Belitbildung
- (6) Merwinitzerersetzung, Periklasbildung, Belitbildung
- (7) Ferrigehlenitzersetzung, Aluminatferritbildung, Belitbildung

Entsprechend den festgelegten Reaktionsschritten wird angenommen, dass sich zunächst Anhydrit bildet, bis das gesamte  $\text{SO}_3$  verbraucht ist. Somit erhält  $\text{SO}_3$  den Faktor 1.



Für den Verbrauch an CaO sowie die Bildung von Anhydrit ergibt sich

$$\text{CaO}^{(-)} = \frac{56,1 \text{ g}}{80,1 \text{ g}} \cdot \text{SO}_3 = 0,700 \cdot \text{SO}_3$$

$$\text{CS}^{(+)} = \frac{136,1 \text{ g}}{80,1 \text{ g}} \cdot \text{SO}_3 = 1,699 \cdot \text{SO}_3$$

Die geänderten Stöchiometriefaktoren nach der Anhydritbildung zeigt Tabelle A9(b).

Tabelle A9(b): geänderte Stöchiometriefaktoren der Phasenzusammensetzung nach der Anhydritbildung

Phase <sup>*</sup> <sub>1</sub>	c	a	f	s	s'	m
CaO	1,000	0,000	0,000	0,000	-0,700	0,000
SO <sub>3</sub>	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Anhydrit	0,000	0,000	0,000	0,000	1,699	0,000

Die Tabelle kann wie folgt interpretiert werden:

Das in der Ausgangsprobe vorliegende CaO hatte entsprechend der Zusammensetzung der Probe den Wert c,  $\text{SO}_3$  den Wert s' (Tabelle A9(a)).

$$\text{CaO}^*_0 = c$$

$$\text{SO}_3^*_0 = s'$$

Die im Reaktionsschritt 1 gebildete Anhydritmenge beträgt entsprechend Tabelle A9(b)

$$\overline{CS}_1^* = 0,000 \cdot c + 0,000 \cdot a + 0,000 \cdot f + 0,000 \cdot s + 1,699 \cdot s' + 0,000 \cdot m$$

oder nach Weglassen der Komponenten mit dem Stöchiometriefaktor 0

$$\overline{CS}_1^* = 1,699 \cdot s'$$

Bei der Reaktion werden CaO und SO<sub>3</sub> „verbraucht“.

Die für die weiteren Reaktionsschritte zur Verfügung stehende CaO-Menge reduziert sich entsprechend Tabelle A9(b) auf den Wert

$$CaO_1^* = 1,000 \cdot c - 0,700 \cdot s'$$

Da vorausgesetzt wird, dass die Reaktionen so lange abläuft, bis das gesamte SO<sub>3</sub> „verbraucht“ ist, beträgt der für die weiteren Reaktionen zur Verfügung stehende Sulfatgehalt entsprechend Tabelle A9(b) nun rechnerisch

$$SO_{3,1}^* = 0$$

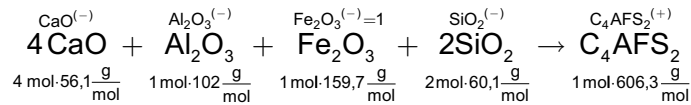
Das bedeutet, dass als Sulfatquelle für weitere Reaktionen nun lediglich noch Anhydrit zur Verfügung steht.

Im nächsten Schritt wird nun Melilit gebildet. Für die Berechnung musste dazu eine Reihenfolge für die Teilreaktionen Ferrigehlenitbildung, Gehlenitbildung, Akermanitbildung festgelegt werden.

Bei in den untersuchten Proben auftretendem Kalkmangel konnte zunächst eine reduzierte Aluminatferritbildung beobachtet werden. Da das Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> weder in freier Form noch als Bestandteil einer anderen Phase nachgewiesen werden konnte, muss die unter Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Verbrauch ablaufende Ferrigehlenitbildung, als prioritäre Reaktion angesehen werden. Als Ferrigehlenit soll hier ein Gehlenit bezeichnet werden, in welchem das molare Ersatzverhältnis von Aluminium durch Eisen genau 1 beträgt. Es kann deshalb als 1:1-Mischung aus dem eisenfreien Gehlenit C<sub>2</sub>AS und einem fiktiven „Eisengehlenit“ C<sub>2</sub>FS betrachtet werden.



Die Ferrigehlenitbildung findet statt, bis einer der Ausgangsstoffe verbraucht ist. Von der Zusammensetzung eines beliebigen kalkreichen Zementes ausgehend, wird dies in der Regel das Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sein. Es erhält deshalb in der stöchiometrischen Rechnung den Faktor 1.

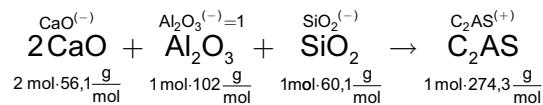


Die Stöchiometriefaktoren für den Verbrauch und die Bildung von Phasen berechnen sich analog zu denen für die Anhydritbildung. Die geänderte Phasenzusammensetzung nach der Ferrigehlenitbildung zeigt Tabelle A9(c).

Tabelle A9(c): geänderte Stöchiometriefaktoren der Phasenzusammensetzung nach der Ferrigehlenitbildung

Phase* <sub>2.1</sub>	c	a	f	s	s'	m
CaO	1,000	0,000	-1,405	0,000	-0,700	0,000
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,000	1,000	-0,639	0,000	0,000	0,000
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
SiO <sub>2</sub>	0,000	0,000	-0,753	1,000	0,000	0,000
Ferrigehlenit	0,000	0,000	3,797	0,000	0,000	0,000

Als nächster Teilschritt der Melilithbildung wurde die Gehlenitbildung nach der Gleichung



festgelegt. Diese Reaktion kann auch als Änderung des A/F-Verhältnisses in dem bisher nur aus dem zuvor gebildeten Ferrigehlenit bestehenden Melilith durch den Einbau von weiterem CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und SiO<sub>2</sub> interpretiert werden.

Diese Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Anreicherung läuft ab, bis das gesamte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aufgebraucht ist. Der nun entstandene Melilith mit veränderter Zusammensetzung, kann als Mischung aus Ferrigehlenit und dem eisenfreien Gehlenit betrachtet werden.

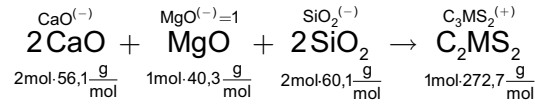
Rechnerisch ist die Menge des Meliliths demnach als Summe des bereits vorhandenen Ferrigehlenit und dem neu gebildeten eisenfreien Gehlenit zu ermitteln.

Die geänderte Phasenzusammensetzung in der Probe nach der Änderung der Zusammensetzung des Meliliths zeigt Tabelle A9(d).

Tabelle A9(d): geänderte Stöchiometriefaktoren der Phasenzusammensetzung nach der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Anreicherung im Melilith

Phase* <sub>2.2</sub>	c	a	f	s	s'	m
CaO	1,000	-1,100	-0,703	0,000	-0,700	0,000
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
SiO <sub>2</sub>	0,000	-0,589	-0,376	1,000	0,000	0,000
Ferrigehlenit	0,000	0,000	3,797	0,000	0,000	0,000
Gehlenit	0,000	2,689	-1,718	0,000	0,000	0,000
Melilith	0,000	2,689	2,079	0,000	0,000	0,000

Im dritten Teilschritt der Melilithbildung kommt es nun zu einer MgO-Anreicherung durch den Einbau von Akermanit, dessen Bildung als separate Phase durch die folgende Gleichung beschrieben werden kann.



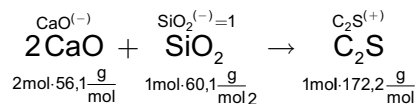
Die Menge des Meliliths ergibt sich nun als Summe aus Ferrigehlenit, Gehlenit und Akermanit. Die Änderungen der Phasenzusammensetzung der Probe zeigt Tabelle A9(e).

Tabelle A9(e): *geänderte Stöchiometriefaktoren der Phasenzusammensetzung nach der MgO-Anreicherung im Melilith*

Phase* <sub>2,3</sub>	c	a	f	s	s'	m
CaO	1,000	-1,100	-0,703	0,000	-0,700	-2,784
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
SiO <sub>2</sub>	0,000	-0,589	-0,376	1,000	0,000	-2,983
Periklas	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ferrigehlenit	0,000	0,000	3,797	0,000	0,000	0,000
Gehlenit	0,000	2,689	-1,718	0,000	0,000	0,000
Akermanit	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	6,767
Melilith	0,000	2,689	2,079	0,000	0,000	6,767

Die Reihenfolge der Teilschritte Gehlenitbildung und Akermanitbildung wurde willkürlich festgelegt. Bei den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben führt eine Änderung dieser Reihenfolge nicht zu einer Änderung der berechneten Phasenzusammensetzung, da beide Reaktionen durch nicht konkurrierenden Phasen (Gehlenit durch Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Merwinat durch MgO) bestimmt werden. Bei extrem niedrigen CaO- bzw. SiO<sub>2</sub>-Gehalten könnten diese Phasen miteinander konkurrieren.

Nach der Melilithbildung existieren in der Probe rechnerisch nur noch CaO und SiO<sub>2</sub>, da letzteres gegenüber dem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in der Regel deutlich im Überschuss vorliegt und somit bei der Gehlenitbildung nur zu einem geringen Teil verbraucht wird. Deshalb wird im nächsten Reaktionsschritt nun aus beiden Phasen Belit gebildet, bis das gesamte SiO<sub>2</sub> verbraucht ist.



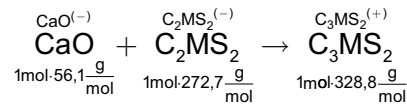
Die durch die Belitbildung hervorgerufenen Änderungen in der chemischen Zusammensetzung der Probe sind in Tabelle A9(f) zusammengefasst.

Tabelle A9(f): *geänderte Stöchiometriefaktoren der Phasenzusammensetzung nach der Belitbildung*

Phase* <sub>3</sub>	c	a	f	s	s'	m
CaO	1,000	0,000	0,000	-1,867	-0,700	2,784
SiO <sub>2</sub>	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Belit	0,000	-1,688	-1,078	2,865	0,000	-8,546

Dass nach der Bildung der kalkärmsten Phasen noch signifikante Mengen an freiem CaO in der Probe verbleiben, konnte durch die Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen nicht bestätigt werden. Es müssen in diesem Fall also zum Teil kalkreichere Phasen gebildet werden. Rechnerisch wird dies dadurch realisiert, dass nun die kalkarmen Phasen in kalkreichere Phasen umgewandelt werden.

Zunächst wird dem Melilit  $\text{SiO}_2$  und  $\text{MgO}$  entzogen und daraus nach der Gleichung



Merwinit gebildet. Dabei sinkt der Melilitgehalt der Probe. Rechnerisch kann dieser Vorgang durch die Umwandlung des Akermanits in Merwinit beschrieben werden.

Mit der vollständigen Umwandlung des Akermanits in Merwinit existiert nun eigentlich auch kein Melilit mehr, sondern lediglich ein Ferrigehlenit mit einem veränderlichem A/F-Verhältnis größer als 1. Rechnerisch gehören jedoch auch die Endglieder zur Mischkristallreihe, womit es zulässig erscheint, den Ferrigehlenit als Mischkristall aus 100 % Ferrigehlenit und 0 % Akermanit und somit auch als Melilit zu betrachten. Das ist nicht zuletzt deshalb sinnvoll, da die Glieder der Mischkristallreihe der Melilith voneinander röntgenografisch kaum zu unterscheiden sind und deshalb die XRD-Intensitäten lediglich als summarischer Wert erfasst werden können.

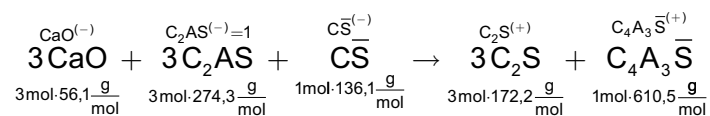
Der Merwinit enthält etwa 10 Ma.-% mehr CaO als der Akermanit, weshalb bei der Reaktion freies CaO gebunden wird.

Die geänderten Stöchiometriefaktoren für die Berechnung der Phasenzusammensetzung nach der Merwinitbildung zeigt Tabelle A9(g).

Tabelle A9(g): geänderte Stöchiometriefaktoren der Phasenzusammensetzung nach der Merwinitbildung

Phase <sup>*</sup> <sub>4</sub>	c	a	f	s	s'	m
<b>CaO</b>	<b>1,000</b>	0,000	0,000	<b>-1,867</b>	<b>-0,700</b>	<b>1,392</b>
<b>Merwinit</b>	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	<b>8,159</b>
<i>Ferrigehlenit</i>	0,000	0,000	3,797	0,000	0,000	0,000
<i>Gehlenit</i>	0,000	2,689	-1,718	0,000	0,000	0,000
<i>Akermanit</i>	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
<b>Melilith</b>	0,000	2,689	2,079	0,000	0,000	0,000

Im nächsten Reaktionsschritt findet eine Reduzierung des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  im Melilith statt, bis dieser das dem Ferrigehlenit entsprechende molare A/F-Verhältnis von 1 erreicht hat. Dieser Schritt lässt sich durch eine Umwandlung des Gehlenits entsprechend der Gleichung



beschreiben. Dabei wird neben dem  $\text{SiO}_2$ , aus welchem mit dem CaO weiteres Belit gebildet wird, auch  $\text{Al}_2\text{O}_3$  frei, welches nun im Ye'elimit gebunden wird. Das zur Ye'elimitbildung notwendige



SO<sub>3</sub> entsteht bei der partiellen Zersetzung von Anhydrit dessen Anteil in der Probe damit ebenfalls geringer wird.

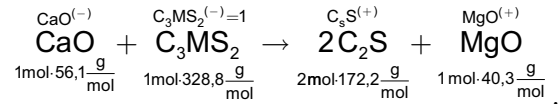
Belit und Ye'elimit enthalten in der Summe etwa 26 Ma.-% mehr CaO als Gehlenit und Anhydrit, so dass bei der Reaktion eine beträchtliche Menge an freiem CaO verbraucht wird.

Die Stöchiometriefaktoren zur Berechnung der Phasenzusammensetzung nach der Ye'elimitbildung sind in Tabelle A9(h) zusammengefasst.

Tabelle A9(h): *geänderte Stöchiometriefaktoren der Phasenzusammensetzung nach der Al-Reduzierung im Melilith*

Phase <sup>*</sup> <sub>5</sub>	c	a	f	s	s'	m
<b>CaO</b>	<b>1,000</b>	<b>-0,551</b>	<b>0,352</b>	<b>-1,867</b>	<b>-0,700</b>	<b>1,392</b>
<b>Anhydrit</b>	0,000	<b>-0,445</b>	<b>0,284</b>	0,000	<b>1,699</b>	0,000
<b>Belit</b>	0,000	0,000	<b>-2,157</b>	<b>2,865</b>	0,000	<b>-8,546</b>
<b>Ye'elimit</b>	0,000	<b>1,995</b>	<b>-1,274</b>	0,000	0,000	0,000
<i>Ferrighlenit</i>	0,000	0,000	<b>3,797</b>	0,000	0,000	0,000
<i>Gehlenit</i>	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
<i>Akermanit</i>	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
<b>Melilith</b>	0,000	0,000	<b>3,797</b>	0,000	0,000	0,000

Im nächsten Reaktionsschritt zerfällt der Merwinit entsprechend der Gleichung

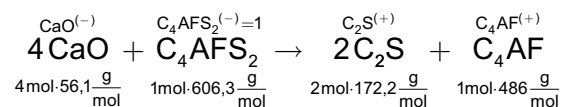


Es entsteht weiterer Belit und das gesamte MgO liegt als Periklas vor (Tabelle A9(i)). Bei der Reaktion werden, bezogen auf den CaO-Anteil im Merwinit, ca. 8 Ma.-% zusätzliches CaO gebunden.

Tabelle A9(i): *geänderte Stöchiometriefaktoren der Phasenzusammensetzung nach der Merwinitzerersetzung*

Phase <sup>*</sup> <sub>6</sub>	c	a	f	s	s'	m
<b>CaO</b>	<b>1,000</b>	<b>-0,551</b>	<b>0,352</b>	<b>-1,867</b>	<b>-0,700</b>	0,000
<b>Merwinit</b>	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
<b>Belit</b>	0,000	<b>-2,157</b>	0,000	<b>2,865</b>	0,000	0,000
<b>Periklas</b>	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	<b>1,000</b>

Im letzten Teilschritt zerfällt schließlich nach Gleichung



das Ferrighlenit unter Bildung von Aluminatferrit und Belit. Damit enthält die Probe nun auch kein Melilith mehr. Die dabei zusätzlich gebundene CaO-Menge beträgt 17 Ma.-%.

Die kompletten Stöchiometriefaktoren zur Berechnung der Phasenzusammensetzung nach dem Zerfall des Ferrigehlenits zeigt Tabelle A9(j). Diese können zur Berechnung des Phasenbestandes von kalkreichen Proben verwendet werden.

Tabelle A9(j): Stöchiometriefaktoren zur Berechnung Phasenzusammensetzung einer kalkreichen Probe

Phase <sup>*</sup> <sub>7</sub>	c	a	f	s	s'	m
CaO	1,000	-0,551	-1,053	-1,867	-0,700	0,000
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
SiO <sub>2</sub>	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
SO <sub>3</sub>	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Periklas	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	1,000
Melilith	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Merwinit	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Anhydrit	0,000	-0,445	0,284	0,000	1,699	0,000
Belit	0,000	0,000	0,000	2,865	0,000	0,000
Ye'elimit	0,000	1,995	-1,274	0,000	0,000	0,000
Aluminatferrit	0,000	0,000	3,043	0,000	0,000	0,000

Weiterhin erlauben die für die Reaktionsstufen 1 bis 7 ermittelten Stöchiometriefaktoren für die CaO-Menge (Tabelle A9(b) bis Tabelle A9(j)) die Berechnung der Grenzwerte der CaO-Gehalte für die Bildung der entsprechenden Phasen.

Für die Berechnung des Phasenbestandes von Proben, bei denen kein freies CaO entsteht, muss berücksichtigt werden, dass im jeweils letzten Berechnungsschritt immer das CaO vollständig verbraucht wird. Es erhält dann in der stöchiometrischen Rechnung grundsätzlich den Faktor 1. Tabelle A9(k) zeigt exemplarisch die Stöchiometriefaktoren zur Berechnung der Phasenzusammensetzung, wenn infolge Kalkmangels das Ferrigehlenit nur unvollständig in Ferritphase, Ye'elimit und Belit umgewandelt werden kann.

Tabelle A9(k): Stöchiometriefaktoren zur Berechnung Phasenzusammensetzung bei partieller Ferrigehlenitzersetzung

Phase <sup>*</sup> <sub>6+</sub>	c	a	f	s	s'	m
CaO	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
SiO <sub>2</sub>	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
SO <sub>3</sub>	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Periklas	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	1,000
Melilith	-2,072	1,486	2,847	5,044	1,892	0,000
Merwinit	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Anhydrit	0,000	-0,445	0,284	0,000	1,699	0,000
Belit	1,535	-0,844	-1,617	0,000	-1,075	0,000
Ye'elimit	0,000	1,995	-1,274	0,000	0,000	0,000
Aluminatferrit	2,166	-1,191	0,761	-4,043	-1,517	0,000

Die Probe muss nach der Temperaturbehandlung sowohl Ferrigehlenit als auch Ferritphase enthalten, jedoch kein CaO. Der entsprechende Phasenbestand wird hier mit Phase\*<sub>6+</sub> bezeichnet. Der Zusatz „+“ beim Index bedeutet dabei, dass der mit dem Index bezeichnete Reaktionsschritt vollständig abläuft und der in der ermittelten Reihenfolge nächste Reaktionsschritt infolge CaO-Mangels nur partiell. Analog kann die Berechnung auch für niedrigere CaO-Gehalte durchgeführt werden.

## ANHANG 10: BEI 1100 °C GEBILDETE PHASENMENGEN IN ABHÄNGIGKEIT VOM CAO-TYP

---

### CaO-Typ 8

$$\text{CaO} > 0,551 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 1,053 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 + 1,867 \cdot \text{SiO}_2 + 0,7 \cdot \text{SO}_3$$

*Nach der Temperaturbehandlung vorliegende Phasen:*

freies CaO, Periklas, Aluminatferritphase, Ye'elimit, Belit, Anhydrit

*Berechnung der Phasenmengen:*

$$C = \text{CaO} - 0,551 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 1,053 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 - 1,876 \cdot \text{SiO}_2 - 0,7 \cdot \text{SO}_3$$

$$M = \text{MgO}$$

$$S = 0$$

$$C_4\text{AF} = 3,043 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$$

$$C_4\text{A}_3\bar{S} = 1,995 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - 1,274 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$$

$$C_2\text{S} = 2,865 \cdot \text{SiO}_2$$

$$C_2(\text{A,M,F})\text{S}_{1...2} = 0$$

$$C_3\text{MS}_2 = 0$$

$$\bar{C}\bar{S} = -0,445 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 0,284 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 + 1,699 \cdot \text{SO}_3$$

### CaO-Typ 7

$$\text{CaO} \leq 0,551 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 1,053 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 + 1,867 \cdot \text{SiO}_2 + 0,7 \cdot \text{SO}_3$$

$$\text{CaO} > 0,551 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - 0,352 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 + 1,867 \cdot \text{SiO}_2 + 0,7 \cdot \text{SO}_3$$

*Nach der Temperaturbehandlung vorliegende Phasen:*

Periklas, Aluminatferritphase, Ye'elimit, Belit, Melilith, Anhydrit

*Berechnung der Phasenmengen:*

$$C = 0$$

$$M = \text{MgO}$$

$$S = 0$$

$$C_4\text{AF} = 2,166 \cdot \text{CaO} - 1,191 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 0,761 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 - 4,043 \cdot \text{SiO}_2 - 1,517 \cdot \text{SO}_3$$

$$C_4\text{A}_3\bar{S} = 1,995 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - 1,274 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$$

$$C_2\text{S} = 1,535 \cdot \text{CaO} - 0,844 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - 1,617 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 - 1,075 \cdot \text{SO}_3$$

$$C_2(\text{A,M,F})\text{S}_{1...2} = -2,072 \cdot \text{CaO} + 1,486 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 2,847 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 + 5,044 \cdot \text{SiO}_2 + 1,892 \cdot \text{SO}_3$$

$$C_3\text{MS}_2 = 0$$

$$\bar{C}\bar{S} = -0,445 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 0,284 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 + 1,699 \cdot \text{SO}_3$$

**CaO-Typ 6**

$$\text{CaO} \leq 0,551 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - 0,352 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 + 1,867 \cdot \text{SiO}_2 + 0,7 \cdot \text{SO}_3$$

$$\text{CaO} > 0,551 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - 0,352 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 + 1,867 \cdot \text{SiO}_2 + 0,7 \cdot \text{SO}_3 - 1,392 \cdot \text{MgO}$$

**Nach der Temperaturbehandlung vorliegende Phasen:**

Periklas, Ye'elimite, Belit, Melilith, Merwinit, Anhydrit

**Berechnung der Phasenmengen:**

$$C = 0$$

$$M = 0,718 \cdot \text{CaO} - 0,395 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 0,252 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 - 1,341 \cdot \text{SiO}_2 - 0,503 \cdot \text{SO}_3 + \text{MgO}$$

$$S = 0$$

$$C_4\text{AF} = 0$$

$$C_4\text{A}_3\bar{S} = 1,995 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - 1,274 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$$

$$C_2\text{S} = 6,139 \cdot \text{CaO} - 3,376 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - 8,596 \cdot \text{SiO}_2 - 4,3 \cdot \text{SO}_3$$

$$C_2(\text{A,M,F})\text{S}_{1...2} = 3,797 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$$

$$C_3\text{MS}_2 = -5,861 \cdot \text{CaO} + 3,223 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - 2,059 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 + 10,942 \cdot \text{SiO}_2 + 4,105 \cdot \text{SO}_3$$

$$\bar{C}\bar{S} = -0,445 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 0,284 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 + 1,699 \cdot \text{SO}_3$$

**CaO-Typ 5**

$$\text{CaO} \leq 0,551 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - 0,352 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 + 1,867 \cdot \text{SiO}_2 + 0,7 \cdot \text{SO}_3 - 1,392 \cdot \text{MgO}$$

$$\text{CaO} > 1,867 \cdot \text{SiO}_2 + 0,7 \cdot \text{SO}_3 - 1,392 \cdot \text{MgO}$$

**Nach der Temperaturbehandlung vorliegende Phasen:**

Ye'elimite, Belit, Melilith, Merwinit, Anhydrit

**Berechnung der Phasenmengen:**

$$C = 0$$

$$M = 0$$

$$S = 0$$

$$C_4\text{AF} = 0$$

$$C_4\text{A}_3\bar{S} = 3,628 \cdot \text{CaO} - 6,772 \cdot \text{SiO}_2 - 2,541 \cdot \text{SO}_3 + 5,05 \cdot \text{MgO}$$

$$C_2\text{S} = 3,07 \cdot \text{CaO} - 1,688 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - 1,078 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 - 2,865 \cdot \text{SiO}_2 - 2,15 \cdot \text{SO}_3 - 4,272 \cdot \text{MgO}$$

$$C_2(\text{A,M,F})\text{S}_{1...2} = -4,89 \cdot \text{CaO} + 2,689 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 2,078 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 + 9,128 \cdot \text{SiO}_2 + 3,425 \cdot \text{SO}_3 - 6,807 \cdot \text{MgO}$$

$$C_3\text{MS}_2 = 8,159 \cdot \text{MgO}$$

$$\bar{C}\bar{S} = -0,809 \cdot \text{CaO} + 1,51 \cdot \text{SiO}_2 + 2,266 \cdot \text{SO}_3 - 1,126 \cdot \text{MgO}$$

**CaO-Typ 4**

$$\text{CaO} \leq 1,867 \cdot \text{SiO}_2 + 0,7 \cdot \text{SO}_3 - 1,392 \cdot \text{MgO}$$

$$\text{CaO} > 1,867 \cdot \text{SiO}_2 + 0,7 \cdot \text{SO}_3 - 2,784 \cdot \text{MgO}$$

**Nach der Temperaturbehandlung vorliegende Phasen:**

Belit, Melilit, Merwinit, Anhydrit

**Berechnung der Phasenmengen:**

$$\text{C} = 0$$

$$\text{M} = 0$$

$$\text{S} = 0$$

$$\text{C}_4\text{AF} = 0$$

$$\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}} = 0$$

$$\text{C}_2\text{S} = 1,688 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - 1,078 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 + 2,865 \cdot \text{SiO}_2 - 8,546 \cdot \text{MgO}$$

$$\text{C}_2(\text{A}, \text{M}, \text{F})\text{S}_{1...2} = -4,861 \cdot \text{CaO} + 2,689 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 2,078 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 + 9,075 \cdot \text{SiO}_2 + 3,405 \cdot \text{SO}_3 - 6,767 \cdot \text{MgO}$$

$$\text{C}_3\text{MS}_2 = 5,861 \cdot \text{CaO} - 10,942 \cdot \text{SiO}_2 - 4,105 \cdot \text{SO}_3 + 16,318 \cdot \text{MgO}$$

$$\text{C}\bar{\text{S}} = 1,699 \cdot \text{SO}_3$$

**CaO-Typ 3**

$$\text{CaO} \leq 1,867 \cdot \text{SiO}_2 + 0,7 \cdot \text{SO}_3 - 2,784 \cdot \text{MgO}$$

$$\text{CaO} > 1,1 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 0,703 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 + 0,7 \cdot \text{SO}_3 + 2,784 \cdot \text{MgO}$$

**Nach der Temperaturbehandlung vorliegende Phasen:**

Quarz/Cristobalit, Belit, Melilith, Anhydrit

**Berechnung der Phasenmengen:**

$$\text{C} = 0$$

$$\text{M} = 0$$

$$\text{S} = -0,536 \cdot \text{CaO} + \text{SiO}_2 + 0,375 \cdot \text{SO}_3 - 1,491 \cdot \text{MgO}$$

$$\text{C}_4\text{AF} = 0$$

$$\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}} = 0$$

$$\text{C}_2\text{S} = 1,535 \cdot \text{CaO} - 1,688 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - 1,078 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 - 1,075 \cdot \text{SO}_3 - 4,273 \cdot \text{MgO}$$

$$\text{C}_2(\text{A}, \text{M}, \text{F})\text{S}_{1...2} = 2,689 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 2,078 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 + 6,767 \cdot \text{MgO}$$

$$\text{C}_3\text{MS}_2 = 0$$

$$\text{C}\bar{\text{S}} = 1,699 \cdot \text{SO}_3$$

## ANHANG 11: CHEMISCHE ZUSAMMENSETZUNG DER WICHTIGSTEN ZEMENTBESTANDTEILE

Zementbestandteil		Anteil in Ma.-%					
		CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	MgO
Portlandzementklinker	min.	58	18	3	0	0	0
	max.	68	25	8	6	6	8
	<b>Mittelwert</b>	<b>63</b>	<b>22</b>	<b>6</b>	<b>3</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
Abbinderegler	min.	41	0	0	0	59	0
	max.	41	0	0	0	59	0
	<b>Mittelwert</b>	<b>41</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>59</b>	<b>0</b>
Hüttensand	min.	30	27	5	0	0	0
	max.	50	42	33	0	0	21
	<b>Mittelwert</b>	<b>40</b>	<b>34</b>	<b>10</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>6</b>
Flugasche	min.	1	28	7	3	0	1
	max.	25	67	43	27	2	12
	<b>Mittelwert</b>	<b>5</b>	<b>48</b>	<b>29</b>	<b>11</b>	<b>1</b>	<b>3</b>
Trass	min.	3	50	12	3	0	2
	max.	9	70	19	6	2	8
	<b>Mittelwert</b>	<b>6</b>	<b>60</b>	<b>16</b>	<b>5</b>	<b>1</b>	<b>5</b>
gebrannter Schiefer	min.	0	53	16	1	0	2
	max.	7	61	22	4	0	3
	<b>Mittelwert</b>	<b>4</b>	<b>57</b>	<b>19</b>	<b>3</b>	<b>0</b>	<b>3</b>
Kalkstein	min.	98	0	0	0	0	0
	max.	100	0	0	0	0	1
	<b>Mittelwert</b>	<b>99</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>1</b>
Mikrosilica	min.	0	86	0	0	0	0
	max.	1	98	2	1	0	4
	<b>Mittelwert</b>	<b>1</b>	<b>95</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>0</b>	<b>1</b>

Anmerkung: nach Taylor [TAYL90], Hewlett [HEWL98], Locher [LOCH00] und Stark [STAR00]

Alle Werte sind bezogen auf die glühverlustfreie Substanz.

Zur Vereinfachung wurde für den Abbinderegler ein Anteil von 2 Ma.-% mit der stöchiometrischen Zusammensetzung von Anhydrit angenommen.

## ANHANG 12: CHEMISCHE ZUSAMMENSETZUNG DER ZEMENTARTEN NACH EN 197 [EN197]

Zementart		PZ-Klinker	Kalkstein	Hüttensand	Flugasche	gebr. Schiefer	Trass	Mikrosilica	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	MgO	Summe	CaO-Typ	KSt III*
CEM I	von	100	0	0	0	0	0	0	63	21	5	3	4	4	100	8	95
	bis	95	5	0	0	0	0	0	64	20	5	3	4	4	100	8	100
	Mittelwert	<b>98</b>	<b>3</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>63</b>	<b>21</b>	<b>5</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>4</b>	<b>100</b>	<b>8</b>	<b>98</b>
CEM II/A-L	von	94	6	0	0	0	0	0	64	20	5	3	4	4	100	8	101
	bis	80	20	0	0	0	0	0	67	18	5	3	4	3	100	8	116
	Mittelwert	<b>87</b>	<b>13</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>65</b>	<b>19</b>	<b>5</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>4</b>	<b>100</b>	<b>8</b>	<b>108</b>
CEM II/B-L	von	79	21	0	0	0	0	0	67	18	5	3	4	3	100	8	117
	bis	65	35	0	0	0	0	0	71	16	4	2	4	3	100	8	140
	Mittelwert	<b>72</b>	<b>28</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>69</b>	<b>17</b>	<b>4</b>	<b>2</b>	<b>4</b>	<b>3</b>	<b>100</b>	<b>8</b>	<b>127</b>
CEM II/A-S	von	94	0	6	0	0	0	0	61	22	6	3	4	4	100	8	90
	bis	80	0	20	0	0	0	0	59	24	6	3	4	5	100	8	80
	Mittelwert	<b>87</b>	<b>0</b>	<b>13</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>60</b>	<b>23</b>	<b>6</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>4</b>	<b>100</b>	<b>8</b>	<b>85</b>
CEM II/B-S	von	79	0	21	0	0	0	0	59	24	6	3	4	5	100	8	79
	bis	65	0	35	0	0	0	0	56	26	7	2	4	5	100	7	70
	Mittelwert	<b>72</b>	<b>0</b>	<b>28</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>57</b>	<b>25</b>	<b>7</b>	<b>2</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>100</b>	<b>8</b>	<b>74</b>
CEM II/A-D	von	94	0	0	0	0	0	6	59	25	5	3	4	4	100	8	77
	bis	90	0	0	0	0	0	10	57	28	5	3	4	4	100	6	67
	Mittelwert	<b>92</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>8</b>	<b>58</b>	<b>27</b>	<b>5</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>4</b>	<b>100</b>	<b>7</b>	<b>71</b>
CEM II/A-V	von	94	0	0	6	0	0	0	59	23	7	3	4	4	100	8	83
	bis	80	0	0	20	0	0	0	52	26	10	4	4	4	100	6	60
	Mittelwert	<b>87</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>13</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>55</b>	<b>25</b>	<b>8</b>	<b>4</b>	<b>4</b>	<b>4</b>	<b>100</b>	<b>7</b>	<b>70</b>
CEM II/B-V	von	79	0	0	21	0	0	0	51	27	10	5	4	4	100	5	58
	bis	65	0	0	35	0	0	0	43	31	14	6	3	4	100	3	43
	Mittelwert	<b>72</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>28</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>47</b>	<b>29</b>	<b>12</b>	<b>5</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>100</b>	<b>4</b>	<b>50</b>
CEM II/A-T	von	94	0	0	0	6	0	0	60	23	6	3	4	4	100	8	82
	bis	80	0	0	0	20	0	0	52	29	8	3	4	4	100	5	58
	Mittelwert	<b>87</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>13</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>56</b>	<b>26</b>	<b>7</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>4</b>	<b>100</b>	<b>7</b>	<b>69</b>
CEM II/B-T	von	79	0	0	0	21	0	0	52	29	8	3	4	4	100	4	57
	bis	65	0	0	0	35	0	0	45	35	11	3	3	4	100	3	41
	Mittelwert	<b>72</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>28</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>48</b>	<b>32</b>	<b>9</b>	<b>3</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>100</b>	<b>3</b>	<b>48</b>
CEM II/A-P	von	94	0	0	0	0	6	0	59	23	6	3	4	4	100	8	82
	bis	80	0	0	0	0	20	0	52	29	7	3	4	4	100	5	58
	Mittelwert	<b>87</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>13</b>	<b>0</b>	<b>56</b>	<b>26</b>	<b>7</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>4</b>	<b>100</b>	<b>7</b>	<b>69</b>
CEM II/B-P	von	79	0	0	0	0	21	0	52	29	8	3	4	4	100	4	57
	bis	65	0	0	0	0	35	0	44	35	9	4	4	4	100	3	41
	Mittelwert	<b>72</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>28</b>	<b>0</b>	<b>48</b>	<b>32</b>	<b>8</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>4</b>	<b>100</b>	<b>3</b>	<b>48</b>
CEM III/A	von	64	0	36	0	0	0	0	56	26	7	2	4	5	100	7	69
	bis	35	0	65	0	0	0	0	50	30	9	2	3	6	100	5	54
	Mittelwert	<b>50</b>	<b>0</b>	<b>51</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>53</b>	<b>28</b>	<b>8</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>6</b>	<b>100</b>	<b>6</b>	<b>61</b>
CEM III/B	von	34	0	66	0	0	0	0	50	30	9	2	3	6	100	5	53
	bis	20	0	80	0	0	0	0	47	32	10	1	3	7	100	4	47
	Mittelwert	<b>27</b>	<b>0</b>	<b>73</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>48</b>	<b>31</b>	<b>9</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>7</b>	<b>100</b>	<b>4</b>	<b>50</b>
CEM III/C	von	19	0	81	0	0	0	0	47	32	10	1	3	7	100	4	47
	bis	5	0	95	0	0	0	0	44	34	11	1	3	8	100	3	41
	Mittelwert	<b>12</b>	<b>0</b>	<b>88</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>45</b>	<b>33</b>	<b>10</b>	<b>1</b>	<b>3</b>	<b>7</b>	<b>100</b>	<b>4</b>	<b>44</b>
CEM IV/A	von	89	0	0	0	0	11	0	57	25	7	3	4	4	100	7	72
	bis	65	0	0	0	0	35	0	44	35	9	4	4	4	100	3	41
	Mittelwert	<b>77</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>23</b>	<b>0</b>	<b>51</b>	<b>30</b>	<b>8</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>4</b>	<b>100</b>	<b>4</b>	<b>54</b>
CEM IV/B	von	64	0	0	0	0	36	0	44	36	9	4	4	4	100	3	40
	bis	45	0	0	0	0	55	0	33	44	11	4	3	5	100	3	25
	Mittelwert	<b>55</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>46</b>	<b>0</b>	<b>38</b>	<b>40</b>	<b>10</b>	<b>4</b>	<b>3</b>	<b>5</b>	<b>100</b>	<b>3</b>	<b>32</b>

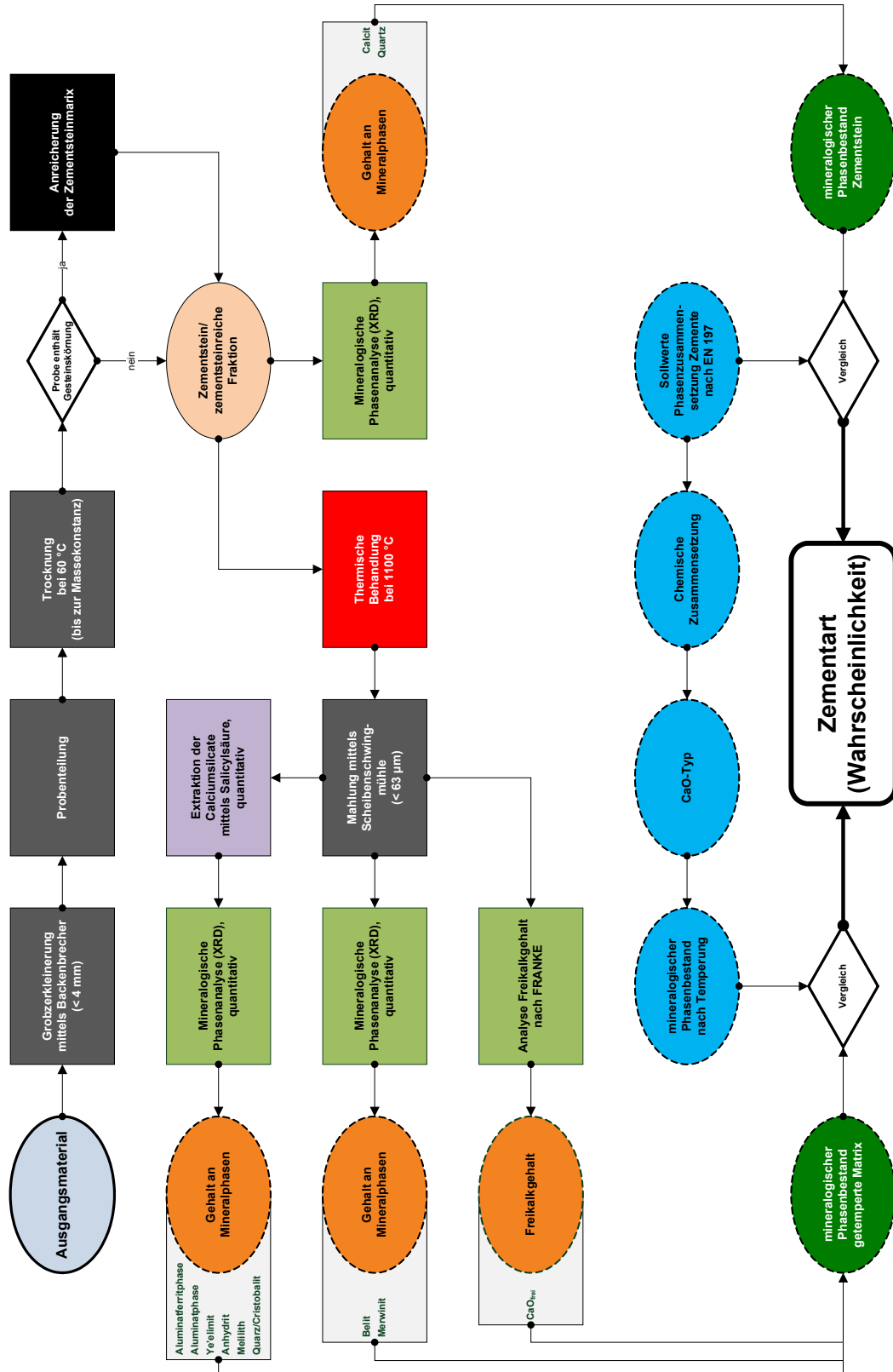


## ANHANG 13: QUALITATIVE IDENTIFIZIERUNGSKRITERIEN FÜR DIE ZEMENTARTEN NACH EN 197 [EN197]

Zementart	CaO-Typ	C	C <sub>2</sub> S	C <sub>2</sub> (A,M,F)S <sub>1...2</sub>	C <sub>3</sub> MS <sub>2</sub>	C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> $\bar{S}$	C <sub>4</sub> AF	C $\bar{S}$	M	S
CEM I	8	●	●	○	○	●	●	●	●	○
CEM II/A-L	8	●	●	○	○	●	●	●	●	○
CEM II/B-L	8	●	●	○	○	●	●	●	●	○
CEM II/A-S	8	●	●	○	○	●	●	●	●	○
CEM II/B-S	7 - 8	●	●	○	○	●	●	●	●	○
CEM II/A-D	6 - 8	●	●	○	○	●	●	●	●	○
CEM II/A-V	6 - 8	●	●	○	○	●	●	●	●	○
CEM II/B-V	3 - 5	○	●	●	●	○	○	●	○	●
CEM II/A-T	5 - 8	●	●	○	○	●	●	●	●	○
CEM II/B-T	3 - 4	○	●	●	●	○	○	●	○	●
CEM II/A-P	5 - 8	●	●	○	○	●	●	●	●	○
CEM II/B-P	3 - 4	○	●	●	●	○	○	●	○	●
CEM III/A	5 - 7	○	●	○	○	●	●	●	●	○
CEM III/B	4 - 5	○	●	●	●	○	○	●	○	○
CEM III/C	3 - 4	○	●	●	○	○	○	●	○	●
CEM IV/A	3 - 7	○	●	○	○	○	●	●	●	●
CEM IV/B	3	○	●	●	○	○	○	●	○	●

● vorhanden      ○ möglich      ○ nicht vorhanden

# ANHANG 14: VERFAHRENSSCHEMA ZUR IDENTIFIZIERUNG DER ZEMENTART IN ZEMENTSTEINEN, HYDRATISIERTEN MÖRTELN UND BETONEN



# ERKLÄRUNG

---

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne die unzulässige Hilfe und ohne die Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind unter Angabe der Quellen gekennzeichnet.

Weitere Personen waren an der inhaltlichen Erstellung der Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere habe ich hierfür nicht die entgeltliche Hilfe von Vermittlungs- und Beratungsdiensten in Anspruch genommen. Niemand hat von mir unmittelbar oder mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten, welche im Zusammenhang mit der vorliegenden Dissertation stehen.

Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Ich versichere ehrenwörtlich, dass ich besten Wissens die reine Wahrheit gesagt und nichts verschwiegen habe.

Weimar, April 2012

Frank Splittgerber

# **LEBENS LAUF**

---

## **Persönliche Daten**

Familienname: Splittgerber  
Vorname: Frank  
Geburtsdatum: 23.02.1969  
Geburtsort: Jena

## **Schulbildung / Berufsausbildung**

09/1975 bis 08/1985 Besuch der 2. Polytechnischen Oberschule in Hermsdorf  
Abschlussprüfung „mit Auszeichnung bestanden“  
09/1985 bis 08/1988 Ausbildung zum Baufacharbeiter mit Abitur an der  
Betriebsberufsschule „Ernst Schneller“ in Gera  
Abitur „mit Auszeichnung bestanden“  
Facharbeiterprüfung „mit sehr gut bestanden“  
09/1988 bis 08/1990 Wehrdienst

## **Akademischer und beruflicher Werdegang**

09/1990 bis 03/1996 Studium an der Hochschule für Architektur und Bauwesen (seit 1996  
Bauhaus-Universität) Weimar, Studiengang Baustoffingenieurwesen,  
Vertiefungsrichtung Baustoffe/Bauwerkssanierung,  
Studienschwerpunkte Zement/Beton  
Abschluss als Diplomingenieur,  
Diplomprüfung mit „gut (1,8)“ bestanden  
06/1996 bis 12/2004 Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Bauhaus-Universität Weimar  
Leitung von Praktika und Übungen  
Bearbeitung von verschiedenen Forschungsprojekten, u. a.  
Bearbeitung des DFG-Forschungsthemas „Identifizierung der  
Zementart in hydratisierten Betonen und Mörteln“  
02/2005 bis 11/2006 Fachbereichsleiter/Projektmanager am Thüringer  
Verfahrenstechnischen Institut für Umwelt und Energie e. V. in  
Saalfeld  
Konzipierung und Koordinierung von Entwicklungsprojekten in den  
Bereichen der mechanischen und thermischen Verfahrenstechnik  
und Recycling  
12/2006 bis 12/2007 Projektingenieur am Bildungszentrum Saalfeld  
Bearbeitung von Projekten im Rahmenprogramm „Lernende Region“

## *Lebenslauf*

---

seit 01/2008

Leiter der Abteilung Verfahrensentwicklung in der E.S.C.H. GmbH  
Konzipierung, Koordinierung und Leitung von  
Entwicklungsprojekten in den Bereichen der pneumatischen  
Fördertechnik, der mechanischen und thermischen  
Verfahrenstechnik, dem Recycling und der energetischen Nutzung  
von nachwachsenden Rohstoffen und Abfällen

Weimar, April 2012